



Gonçalo Calças
Marques

Diagnóstico de funcionamento de uma coluna de
enchimento: Análise da instrumentação, simulação e
otimização



**Gonçalo Calças
Marques**

**Diagnóstico de funcionamento de uma coluna
de enchimento: Análise da instrumentação,
simulação e otimização**

Dissertação apresentada na Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Carlos Manuel Santos Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e do Professor Doutor Francisco Avelino Da Silva Freitas, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Júri

Presidente

Prof.^a. Doutora Maria Inês de Portugal Branco

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Francisco Avelino Da Silva Freitas

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Eng.^a. Lina Raimundo

Diretora geral da empresa EGEO Solventes S.A

Prof. Doutor António Augusto Areosa Martins

Professor Auxiliar do Departamento de Eng. De Ambiente da Faculdade de Ciências Naturais, Engenharia e Tecnologia da Universidade Lusófona do Porto

Agradecimentos

Antes de proceder aos agradecimentos, gostaria de salientar o desafio que me foi proporcionado, a realização da dissertação em ambiente empresarial. A ponte entre a academia e o mundo industrial consistiu numa oportunidade bastante enriquecedora, tendo sido necessário ultrapassar dificuldades de natureza diversa. Para a resolução dos problemas por mim encarados participaram diversas individualidades, tanto direta como indiretamente, que é necessário destacar e agradecer.

Em destaque, quero agradecer ao Prof. Doutor Avelino Silva e ao Prof. Doutor Carlos Silva a orientação prestada, nomeadamente no *software* utilizado, o Aspen Plus® e a revisão clínica de todo o trabalho, tanto na sua planificação como na escrita.

Agradeço também a colaboração e a participação ativa da EGEO Solventes S.A, a Engenheira Lina Raimundo, diretora da empresa, a Doutora Maria Jorge, ao Engenheiro João Quitério, responsável de manutenção, ao Técnico Carlos Sebastião, responsável de laboratório, ao Sr. Ferreira, responsável de produção, e aos restantes colaboradores da empresa que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Por último, mas longe de ser menos importante, agradeço a todos os meus amigos e familiares que me apoiaram incondicionalmente, em especial aos meus pais, Álvaro Marques e Eulália Calças.

A todos,

Muito Obrigado!

Palavras-chave

Aspen Plus®/BatchSep®, Coluna de enchimento, Destilação descontínua, Diagnóstico de funcionamento, Instrumentação, Regeneração de solventes, Simulação

Resumo

A EGEO Solventes S.A, empresa cuja atividade se dedica à regeneração de solventes orgânicos industriais usados, tem por objetivo a contínua melhoria e otimização da sua unidade fabril, em particular as suas operações de destilação. Esta dissertação insere-se neste âmbito.

Numa primeira fase fez-se o diagnóstico de funcionamento da coluna de enchimento e identificaram-se problemas associados ao equipamento auxiliar e refinou-se o procedimento de arranque. Caudalímetros, válvula de refluxo, sondas de nível, válvula de vapor e sensor de temperatura foram elementos sujeitos a intervenções ou propostas de melhoria.

Numa segunda fase do trabalho, simularam-se em Aspen Plus® destilações conduzidas na coluna de enchimento da empresa. Para tal, foram realizados três ensaios que consistiram no fracionamento das misturas solventes designadas por “Ecosolve Met” para os dois primeiros e “Ecosolve 07C” para o terceiro. Foram monitorizadas e registadas as respetivas temperaturas, caudais e composições ao longo do tempo. Foi feita a configuração do bloco BatchSep® do Aspen Plus®, correram-se as simulações e mostrou-se, por comparação com os resultados experimentais da unidade, que as previsões fornecidas são representativas, particularmente no caso da mistura “Ecosolve Met”.

Dos ensaios realizados e das simulações computacionais efetuadas confirmou-se a importância de iniciar a destilação a refluxo total e avançar depois para a operação em semi-contínuo. A composição máxima do destilado depende significativamente de se conduzir a destilação a refluxo constante ou a refluxo variável, mas em qualquer caso as simulações em Aspen Plus® mostraram ser uma boa ferramenta de estudo e previsão.

Keywords

Aspen Plus®/BatchSep®, Batch distillation, Control instrumentation, Packed column, Simulation, Solvent regeneration, Working diagnosis.

Abstract

EGEO Solventes S.A., a company whose main activity focuses on solvent regeneration of used industrial organic solvents, intends on giving continuity to its constant improvement and on the optimization of its factory unit, in particular its distillation operations. The work now presented is developed in this sense.

In an initial phase, a diagnosis was performed to the packed column and some limitations were identified associated to the auxiliary equipment and the starting procedure was refined. The flowmeters, the reflux valve, the level sensors, the steam valve and the temperature sensor were the equipment subjected to interventions or improvement proposals.

In a second phase of the work presented, simulations were performed in Aspen Plus® of distillations conducted in the packed column of the company. To do so, three tests were performed which consisted in the fractioning of the mixtures designated by “Ecosolve Met”, for the first two and “Ecosolve 07C” for the third. The respective temperatures were monitored and registered, as well as the flows and compositions over time. The Aspen’s block, BatchSep® was configured, the simulations were performed and it was shown, by comparison with the experimental results of the unit, that the previsions provided are representative, particularly in the case of the mixture “Ecosolve Met”.

The tests and computational simulations performed allowed to conclude the importance of starting the distillation in total reflux and advancing then to the operation in semicontinuous. The maximum composition of the distillate depends significantly on conducting the distillation in constant reflux or variable reflux, but in any case the simulations with Aspen Plus® have shown to be a good study and prediction tool.

Índice

Índice de Figuras.....	xv
Índice de Tabelas	xviii
Abreviaturas e Simbologias	xix
Capítulo I - Enquadramento da dissertação	1
Capítulo II - EGEO Solventes, S.A e seus processos	2
II.1 - A empresa	2
II.2 - Processo de regeneração da EGEO Solventes, S.A.	4
Capítulo III - Estado de Arte.....	10
III.1 - Destilação	10
III.2 - Colunas de fracionamento.....	15
III.2.1 - Colunas de pratos	15
III.2.2 - Colunas de enchimento	16
III.3 - Introdução ao Aspen Plus®.....	19
Capítulo IV - Análise da coluna em estudo e equipamento auxiliar.....	21
IV.1 - Equipamentos e variáveis do processo.....	21
IV.2 - Manipulação de variáveis	23
IV.3 - Diagnóstico preliminar – Problemas detetados/Resolução.....	25
Capítulo V - Operação e simulação da coluna de enchimento	28
V.1 - Descrição do equipamento analítico	28
V.2 - Recolha de dados.....	30
V.3 - Tratamento de dados	35
V.3.1 - Retenção (<i>Holdup</i>).....	36
V.3.2 - Volume de líquido no reebulidor (V_{LR})	37
V.3.3 - Razão de refluxo teórica ($R_{Teórica}$) e experimental (R_{Exp})	38
V.3.4 - Volume de destilado no DC (V_{DC})	39
V.4 - Modelação e simulação no Aspen Plus® - Bloco <i>BatchSep</i> ®	39

V.4.1 - Dimensões do reebulidor.....	42
V.4.2 - Obtenção do número de andares e HETP.....	44
V.5 - Análise de resultados com o “Ecosolve Met”.....	45
V.5.1 - 1º Ensaio.....	46
V.5.2 - 2º Ensaio.....	49
V.6 - 3º Ensaio: Previsão com o “Ecosolve 07C”	52
Capítulo VI - Conclusões e perspectivas de trabalho futuro.....	56
Referências bibliográficas	59
Anexos.....	61
Anexo A- Anéis de pall metálicos	62
Anexo B – Cromatograma (Exemplar)	63
Anexo C – Solidworks	64

Índice de Figuras

Figura 1- Diagrama simplificado do processo da EGEO solventes, S.A.....	5
Figura 2 – Serpentina de aquecimento (ebulidor 3)	7
Figura 3 – Representação esquemática de uma torre de arrefecimento(5).....	9
Figura 4 – Destilação simples ou diferencial em descontínuo com um andar de equilíbrio. A mistura no ebulidor está sempre em equilíbrio líquido-vapor com o destilado, o qual resulta na condensação total do vapor formado. Q_B é a potência a fornecer ao ebulidor e Q_C é a potência a remover do condensador total.	11
Figura 5 – Representação dos andares de equilíbrio de uma coluna de fracionamento de pratos [adaptado de (7)]	12
Figura 6 – I-Destilação fracionada em contínuo realizada numa coluna de pratos. Alimentação com um caudal F e de composição no componente mais volátil igual a Z_F é separada de modo a ser obtido um destilado de caudal D e composição no componente mais volátil x_D . No fundo é retirado um resíduo de caudal W e de composição x_W , o qual é pobre no componente mais volátil. [Adaptado de (6)] II- Esquema de operação de um prato perfurado numa coluna de separação líquido-vapor (6).....	13
Figura 7 - Destilação em descontínuo utilizada na indústria dos perfumes(16).....	13
Figura 8 - Destilação descontínua com N andares de equilíbrio.(6)	14
Figura 9–Tipos de pratos mais usuais numa coluna gás-líquido:(a) de orifício; (b)de válvula; (c) de campânula.(6)	15
Figura 10 - Esquema de operação de um prato de válvula numa coluna de fracionamento [Adaptado de(7)]	15
Figura 11- Prato de campânula (17).....	16
Figura 12 – Enchimentos aleatórios (metálicos, cerâmicos ou plásticos) de primeira e segunda geração. (a) Anel de Raschig. (b) Anel de Pall. (c) Tellerette®. (d) Sela de Berl. (e) Sela Intalox®; (f) Anel de Nutter (Koch-Glitsch, LP)(6).....	17
Figura 13 – Enchimentos aleatórios metálicos de última geração. (a) Anel de Nutter (Sulzer Chemtech). (b) Superanel de Raschig (Sulzer Chemtech). (c) Intalox de alto desempenho (Intalanox Metal Tower Paching ou IMTP®, Koch-Glitsch, LP) (6)	17
Figura 14 – Blocos de enchimento estruturado. (a) – Vários. (b) – BX®. (c) Mellapak®. (d) – Pormenor do enchimento de Mellapak Plus® (Sulzer Chemtech) (6)	18
Figura 15 - Representação esquemática da coluna de fracionamento e equipamentos de instrumentação [adaptado de (1)]	21
Figura 16 – Válvula de vapor proporcional com posicionador (ebulidores 1 e 2 - Figura 1); II – Válvula de vapor sem posicionador (fracionamento)	24

Figura 17 – I-Válvula manual de vapor e válvula proporcional de vapor; II- Válvula manual.....	24
Figura 18 – I-Válvula de refluxo/três vias; II-Veio da válvula de refluxo	25
Figura 19 – I-Convertidores IPC; II-Multímetro	26
Figura 20 – I-Sensor de temperatura completo; II-Sensor temperatura desmontado.....	27
Figura 21-Alteração do sensor de temperatura do ebulidor	27
Figura 22 - Leitura do nível de líquido no DC	27
Figura 23 – Esquema simplificado de um cromatografo em fase gasosa.....	28
Figura 24 – I – Equipamento de GC-MS da SRI Instruments II – Equipamento de Karl Fisher. Equipamentos utilizados na análise das amostras recolhidas na coluna do fracionamento da EGEO Solventes, S.A.	30
Figura 25 – I-Esquema de funcionamento de uma bomba de água em aspiração; II-Bomba centrífuga de turbina aberta.	34
Figura 26 – Volume do reebulidor em função do nível líquido (Regressão)	38
Figura 27 – Visor lateral do reebulidor da coluna de fracionamento.....	38
Figura 28 – Diagrama do processo no AspenPuls® recorrendo ao bloco <i>Batchsep</i> ®	40
Figura 29 – I -Representação esquemática do reebulidor com a sonda de nível de 1125 mm. II- Representação esquemática do reebulidor utilizado na construção da Tabela 9.....	42
Figura 30 – $h_{LR}=3$ mm e $x=947$ mm (Exemplo)	43
Figura 31 – Medidas finais do reebulidor da coluna de fracionamento em estudo (Ebulidor 3)	43
Figura 32 - Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da temperatura e da fração de metanol no topo da coluna ao longo do tempo a refluxo total (condição inicial) para o 1º ensaio. A razão de refluxo utilizada nas simulações foi o $R_{T\acute{o}rico}$, manipulado experimentalmente (Tabela 4).....	47
Figura 33 - Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da temperatura e da fração de metanol no topo da coluna ao longo do tempo a refluxo total (condição inicial) para o 1º ensaio. A razão de refluxo utilizada nas simulações foi o R_{Exp} , manipulado experimentalmente (Tabela 4).....	47
Figura 34- Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da fração de metanol no topo da coluna ao longo do tempo perante a variação do número de andares de equilíbrio a refluxo total (condição inicial) para o 1º ensaio. A razão de refluxo utilizada nas simulações foi o R_{Exp} , manipulado experimentalmente (Tabela 4).....	48
Figura 35 - Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da temperatura no topo da coluna ao longo do tempo perante a variação do número de andares de equilíbrio a refluxo total (condição inicial) para o 1º ensaio. A razão de	

refluxo utilizada nas simulações foi o R_{Exp} , manipulado experimentalmente (Tabela 4).....	49
Figura 36 - Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da temperatura e da fração de metanol no topo da coluna ao longo do tempo a refluxo total (condição inicial) para o 2º ensaio. A razão de refluxo utilizada nas simulações foi o $R_{Teórico}$, manipulado experimentalmente (Tabela 5).....	50
Figura 37 - Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da temperatura e da fração de metanol no topo da coluna ao longo do tempo a refluxo total (condição inicial) para o 2º ensaio. A razão de refluxo utilizada nas simulações foi o R_{Exp} , manipulado experimentalmente (Tabela 5).....	50
Figura 38 - Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da fração de metanol no reebulidor ao longo do tempo a refluxo total (condição inicial) para o 2º ensaio. A razão de refluxo utilizada nas simulações foi o $R_{Teórico}$ e R_{Exp} , manipulado experimentalmente (Tabela 5).....	51
Figura 39 – Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da temperatura e da fração de tonueno no ebulidor ao longo do tempo a refluxo total (condição inicial) para o 3º ensaio. A razão de refluxo utilizada nas simulações foi o $R_{Teórico}$, manipulado experimentalmente (Tabela 16).....	53
Figura 40 – Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da temperatura e da fração de tolueno no ebulidor ao longo do tempo a refluxo total (condição inicial) para o 3º ensaio. A razão de refluxo utilizada nas simulações foi o R_{Exp} , manipulado experimentalmente (Tabela 16).....	54
Figura 41 - Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da fração de tolueno no topo da coluna ao longo do tempo a refluxo total (condição inicial) para o 3º ensaio. A razão de refluxo utilizada nas simulações foi o $R_{Teórico}$ e R_{Exp} , manipulado experimentalmente (Tabela 16).....	55
Figura 42 - $h_{LR}=110$ mm e $x=840$ mm (Consultar Tabela 9).....	64
Figura 43 - $h_{LR}=229$ mm e $x=721$ mm (Consultar Tabela 9).....	64
Figura 44- $h_{LR}=374$ mm e $x=576$ mm (Consultar Tabela 9).....	64
Figura 45 - $h_{LR}=512$ mm e $x=438$ mm (Consultar Tabela 9).....	65
Figura 46- $h_{LR}=670$ mm e $x=280$ mm (Consultar Tabela 9).....	65
Figura 47 - Reebulidor cheio: $h_{LR}=950$ mm e $x=0$ mm (Consultar Tabela 9).....	65

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Composição inicial dos solventes a fracionar no 1º e 2º ensaios medida por GC	31
Tabela 2- Dados experimentais do 1º ensaio realizado com um Ecosolve Met onde o refluxo foi manipulado ao longo do fracionamento	32
Tabela 3- Dados experimentais do 2º ensaio realizado com um Ecosolve Met onde o refluxo foi mantido constante ao longo do fracionamento	33
Tabela 4 – Tratamento dos dados experimentais do 1º Ensaio (Tabela 2).....	35
Tabela 5 - Tratamento dos dados experimentais do 2ºEnsaio (Tabela 3).....	36
Tabela 6 – Leitura do nível da sonda em função do volume de solvente presente no interior no ebulidor.....	37
Tabela 7 – Características do DC.....	39
Tabela 8- Tabela de parâmetros de entrada (<i>inputs</i>) para o bloco <i>Batchsep</i> ®	41
Tabela 9 – Resultados do volume do reebulidor obtido a partir do modelo computacional teórico em relação ao volume experimental.	43
Tabela 10 – <i>Inputs</i> do bloco RadFrac no Aspen Plus® para o 1º e 2º ensaios.....	44
Tabela 11 -Caraterização da corrente de alimentação do 1º e 2º ensaios do bloco <i>Batchsep</i> ® do Aspen Plus®. Esta caracterização precede aos resultados da cromatografia gasosa realizada aos solventes escolhidos para ambos os ensaios (Consultar Tabela 1, página 32).....	45
Tabela 12- Erro médio absoluto (AARD) entre os pontos experimentais e valores teóricos para o 1º Ensaio.....	48
Tabela 13 - Erro médio absoluto (AARD) entre os pontos experimentais e valores teóricos para o 2º Ensaio.....	51
Tabela 14 - Tabela de <i>inputs</i> para o bloco <i>BatchSep</i> ® para o 3ºEnsaio	52
Tabela 15- Dados experimentais do 3º ensaio realizado com um Ecosolve Met	53
Tabela 16 – Tratamento dos dados experimentais do 3º Ensaio (Tabela 15)	53
Tabela 17- Erro médio absoluto (AARD) entre os pontos experimentais e valores teóricos para o 3º Ensaio.....	55

Abreviaturas e Simbologias

AARD – Erro médio absoluto, %

A_{tc} – Área de transferência de calor, m^2

C9tipo1 – Nafta de petróleo (petróleo), aromático leve

C_1, C_2 – Coeficientes do método de Leva (cálculo de perdas de carga)

C1 – Caudalímetro de refluxo

C2 – Caudalímetro de destilado

C3 – Caudalímetro de vapor

D – Caudal mássico do destilado obtido de C2, kg/s

DC – Depósito de condensados

D_R – Diâmetro do reebulidor, m

F – Carga da alimentação, kg/s

h_{LR} – Nível de líquido no reebulidor, m

h_{DC} – Nível de líquido no depósito de condensados, m

h_{TP} – Nível de líquido no tanque pulmão, m

h_w – Altura do dique, m

H_2O – Água

HETP – Altura de enchimento equivalente a um prato teórico, m

IPA – Álcool isopropílico

L – Caudal mássico (ou molar) de líquido; caudal mássico de líquido na secção de retificação, kg/s

\bar{L} – Caudal mássico (ou molar) de líquido na secção de esgotamento, kg/s (ou mol/s)

L_R – Caudal mássico (ou molar) do refluxo obtido de C1, kg/s (ou mol/s)

MIBK – Metil isobutil cetona

N – Número de andares de equilíbrio

NDP – Número de pontos experimentais

p – Pressão total, bar

p_R – Pressão no reebulidor, bar

\dot{q}_i – Forma da molécula do componente i

\dot{q}_v – Caudal mássico de vapor, kg/h

Q_B – Potência a fornecer ao ebulidor por unidade de tempo, J/s

Q_C – Potência a remover ao condensador por unidade de tempo, J/s

R – Razão de refluxo

R_{Exp} – Razão de refluxo experimental

R_{flx} – Refluxo teórico digitado no programa de supervisão, %

$R_{Teórico}$ – Razão de refluxo teórico

t – Tempo, h

t_{RP} – Tempo a refluxo parcial, s

T – Temperatura, °C

T_1 – Temperatura no reebulidor, °C

T_2 – Temperatura na base da coluna de enchimento, °C

T_3 – Temperatura na zona intermédia da coluna de enchimento, °C

T_4 – Temperatura no topo da coluna de enchimento, °C

T_5 – Temperatura de entrada do fluido de arrefecimento, °C

T_6 – Temperatura do destilado, °C

THF – Tetrahydrofurano

V – Caudal mássico (ou molar) de vapor; caudal de vapor da secção de retificação, kg/s (ou mol/s)

\bar{V} – Caudal mássico de vapor na secção de esgotamento, kg/s

V_{DC} – Volume de líquido no depósito de condensados, dm^3

V_{LR} – Volume de líquido no reebulidor, dm^3

$V_{LRTeórico}$ – Volume de líquido teórico obtido do solidworks, dm^3

V_R – Volume do reebulidor, dm^3

W – Caudal de resíduo, kg/s

X – Espaço livre da sonda de nível no reebulidor, m

x – Fração molar (ou mássica) na fase líquida

x_D – Fração molar do componente mais volátil na corrente líquida do destilado

x_W – Fração molar do componente mais volátil na corrente líquida do resíduo

y – Fração molar do componente mais volátil na fase de vapor

y_W – Fração molar do componente mais volátil na fase de vapor no resíduo

z – Fração molar (ou mássica) global

Letras gregas

α, β – Fases

γ_i – Coeficiente de atividade

θ_i – Fração da superfície molecular do componente i

μ – Potencial químico

ρ – Densidade, kg/m^3

$\tau_{j,i}$ – Parâmetro intermédio que assenta na energia de interação entre misturas binárias

Φ_i – Fração de volume molecular do componente i

Subíndices

F – Alimentação

i – Componente numa mistura

Rb – Reebulidor

Sat – Propriedade saturada

Notação especial

$*$ – A equação assume que a capacidade calorífica é independente da temperatura

Capítulo I - Enquadramento da dissertação

A atividade da **EGEO Solventes, S.A.** concentra-se na recuperação/regeneração de solventes com recurso a destilação simples auxiliada por vácuo e destilação fracionada. Neste processo, os componentes são separados com base na diferença de volatilidades e respetiva mudança de fase. Desta forma, e através do controlo de temperatura e pressão, obtém-se o solvente regenerado.

O tema da presente dissertação desenvolvida em ambiente empresarial surgiu da constante persistência da **EGEO Solventes, S.A.** em otimizar as suas unidades de destilação, mais concretamente a coluna de fracionamento. Isto depois de em 2011 a mesma coluna ter sido alvo de um diagnóstico sobre o seu funcionamento, onde foram identificadas algumas medidas para a obtenção de dados necessárias a sua otimização, algumas das quais já se encontram implementadas presentemente. É o caso de um caudalímetro de vapor e de duas sondas de nível no ebulidor/reebulidor e num tanque pulmão da unidade (1).

No âmbito descrito, pretende-se que seja realizado um novo diagnóstico à coluna de enchimento, já depois de efetuadas as alterações propostas, recorrendo a simulação computacional em Aspen Plus®.

Inicialmente serão realizadas duas destilações experimentais, dois ensaios, que utilizam um solvente simples de características binárias, seguindo-se um terceiro ensaio com um solvente diferente dos primeiros. Posteriormente será configurado o bloco BatchSep® do Aspen Plus® e correndo as simulações serão comparados os resultados teóricos com os resultados experimentais da unidade.

Com a utilização do Aspen Plus®, pretende-se prever o funcionamento da coluna de enchimento, partindo de um método simplificado a refluxo total, até um mais rigoroso em estado não estacionário (*BatchSep*®).

Capítulo II - EGEO Solventes, S.A e seus processos

II.1 - A empresa

A **EGEO Solventes, S.A.** é um operador de gestão de resíduos de solventes, que pertence ao grupo EGEO e que é detido pela EGEO SGPS, que procura oferecer ao mercado as melhores soluções técnicas e ambientais para a gestão global de resíduos.

O grupo EGEO é uma referência no mercado da gestão e tratamento de resíduos, bem como na limpeza e manutenção industrial. Dispõe de 7 centros de triagem e de transferência de resíduos e de duas unidades industriais (CIRVER-SISAV e **EGEO Solventes, S.A.**), distribuídos geograficamente de norte a sul do país, estando sediada em Sacavém, concelho de Loures. Este grupo assume um compromisso com o Ambiente, ao assegurar um desenvolvimento sustentável constatado pela certificação das empresas EGEO em qualidade (ISO 9001), ambiente (ISO 14001) e segurança (OHSAS 18001).

Nas suas principais atividades incluem-se a recolha, transporte, armazenagem, triagem, tratamento, valorização, eliminação, reciclagem e regeneração de resíduos. Possui um perfil único na recuperação e regeneração de resíduos de solventes, na comercialização de solventes regenerados e outros produtos, assim como na prestação de serviços conexos. Estes serviços incluem a gestão de resíduos em parques de clientes, o tratamento de solos contaminados, a limpeza urbana, a limpeza e manutenção industrial, a manutenção e limpeza de infraestruturas de saneamento básico públicas ou privadas, o transporte público de mercadorias e o transporte rodoviário de mercadorias por conta de outrem, a fabricação de produtos petrolíferos e solventes a partir de resíduos, bem como serviços de consultadoria, apoio técnico, administrativo e desenvolvimento de tecnologias associadas à gestão global de resíduos.

A empresa foi fundada em 1996, sob a designação social de Ecosoder, passando em 1997 a designar-se Ecosocer. Já em 2007, passou a integrar o grupo EGEO ocorrendo a mudança de nome para **EGEO Solventes, S.A.** em 2010, após um processo de reestruturação das empresas do grupo. Atualmente a **EGEO Solventes, S.A.** conta com 19 colaboradores, as suas instalações ocupam uma área de 22240 m², tem uma capacidade de processamento de 9000 ton/ano e uma faturação anual de 3 milhões de euros.

Estrategicamente localizada na zona centro do país, em Pombal, próxima do parque industrial Manuel da Mota, as suas principais áreas de atividade são:

- Recuperação/regeneração de solventes (Operação de valorização de resíduos R2);

-Armazenamento temporário de resíduos perigosos e não perigosos (Operação de gestão de resíduos D15 e R13) (2).

Os solventes tratados na **EGEO Solventes, S.A** são maioritariamente provenientes de setores industriais, como, tintas, farmacêutico e automóvel. Diariamente a **EGEO Solventes, S.A.** concentra-se na receção e triagem dos solventes ou diluentes *sujeitos*, na definição do tratamento a aplicar aos mesmos em função do tipo de componentes identificados em laboratório e na obtenção de solventes reciclados/regenerados recorrendo a processos de destilação simples ou fracionada em descontinuo. Posteriormente estes são reintroduzidos no mercado a partir de cadeias de distribuição ou da sua venda direta ao consumidor final para quantidades iguais ou superior a 200 litros.

II.2 - Processo de regeneração da EGEO Solventes, S.A.

A **EGEO Solventes, S.A.** é uma empresa cuja principal atividade é a “reciclagem” de solventes. Neste sentido, é fundamental começar a abordagem à descrição do processo pela definição do termo solvente, para uma melhor compreensão do tratamento a que estes se encontram sujeitos.

Por definição, um solvente é uma substância ou uma mistura que, independentemente do seu estado físico, dissolve uma ou mais substâncias, originando uma solução. Na **EGEO Solventes, S.A.** a grande maioria dos solventes que entram no processo são solventes orgânicos. Geralmente a definição de solvente orgânico pressupõe: a existência de uma fase líquida à temperatura ambiente, volatilidade, inflamabilidade, baixa massa molecular e desejavelmente de características inertes. Em geral os solventes orgânicos são incolores e possuem um cheiro característico.

Maioritariamente, os solventes orgânicos são provenientes da indústria petroquímica e a sua utilidade industrial é diversificada. Podem ser utilizados como agentes de limpeza (desengordurantes, decapantes); como diluentes de tintas, vernizes e colas; como meio reacional ou como intervenientes em processos de separação. Os solventes no fim de uso são considerados resíduos e designados de solventes *sujeitos* e encontram-se impossibilitados de qualquer utilização sem que sejam sujeitos a um processo de tratamento ou reciclagem.

A crescente preocupação ambiental relativamente aos solventes orgânicos é traduzida em imposições legais restritivas que estimulam/obrigam as indústrias a adotar políticas de redução, reutilização e reciclagem relativamente aos solventes orgânicos. Neste sentido a **EGEO Solventes, S.A.** reconheceu uma oportunidade de negócio na área dos resíduos uma vez que muitas empresas não possuem tais operações de gestão de resíduos (3).

Como é de prever pelo que foi referido anteriormente, a **EGEO Solventes, S.A.** recebe uma vasta gama de solventes, no entanto, existe um procedimento pré-determinado pela empresa que antecede a sua receção. O produtor fornece uma amostra do solvente que é analisada no laboratório interno da empresa. O responsável de laboratório posteriormente comunica os resultados ao departamento comercial que trata de enviar ao cliente um orçamento para o tratamento. Aceite o orçamento, a empresa encontra-se preparada para incorporar o solvente nos seus processos.

De modo simplificado, é apresentado na Figura 1 um diagrama de todas as atividades relacionadas com o processo de tratamento dos solventes *sujeitos*.

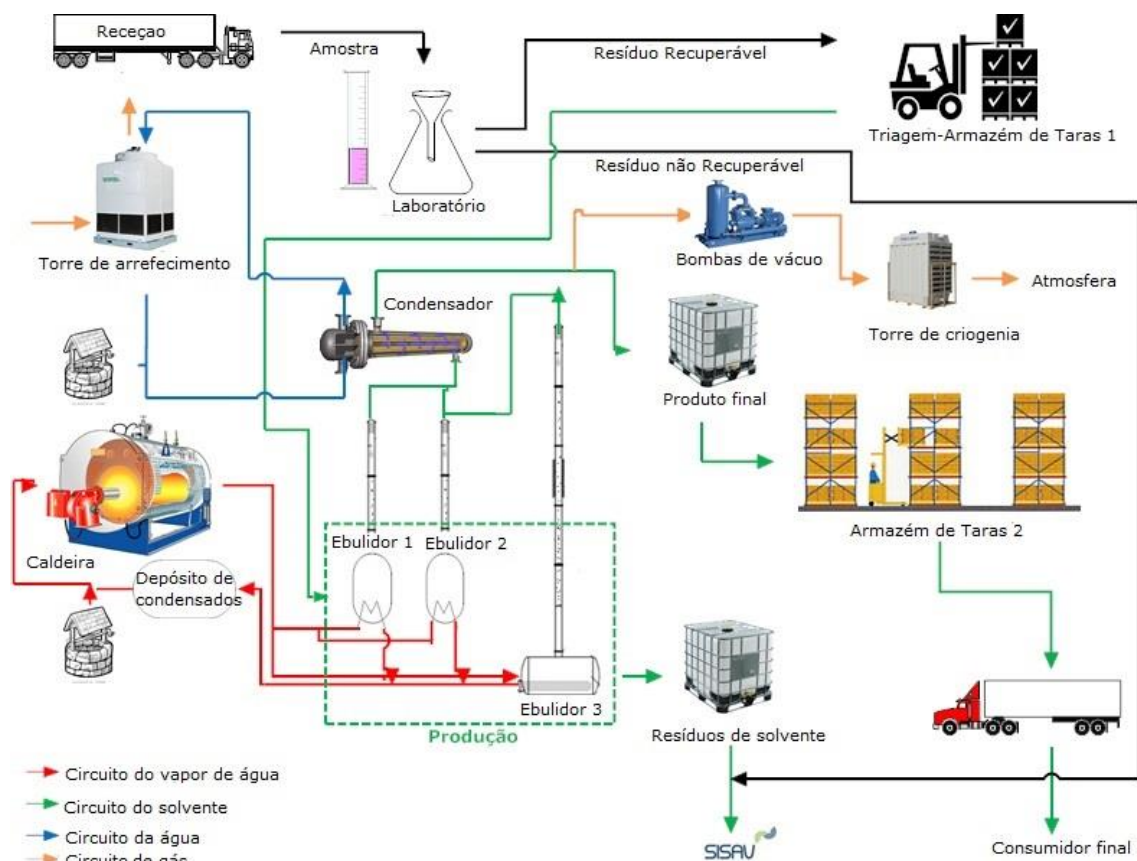


Figura 1 - Diagrama simplificado do processo da EGEO solventes, S.A.

O transporte de resíduos até às instalações da empresa pode ser efetuado por uma transportadora subcontratada pela mesma ou pelo próprio produtor, de acordo com as condições comerciais acordadas. O solvente chega às instalações habitualmente em camiões semi-reboque que são recebidos num local próprio de cargas e descargas. Antes e depois da descarga estes camiões são pesados numa báscula de 16 metros de comprimento por 3 metros de largura com o intuito de ser conhecida a quantidade de solvente deixada para tratamento e consequente faturação. Esta balança encontra-se conetada a um sistema de monitorização de apoio aos responsáveis de logística.

De seguida, o operador recolhe uma amostra representativa de todas as embalagens do solvente recebido e entrega-a no laboratório onde é sujeita a uma série de análises com o objetivo de confirmar se o produto recebido foi o acordado com o departamento comercial e o produtor. Os parâmetros aqui analisados são a composição a partir de cromatografia gasosa (GC) para quantificar os compostos orgânicos voláteis e o teor de água utilizando o método de Karl Fisher. Em casos pontuais, em que a composição é conhecida mas não existe um conhecimento prévio sobre a recuperação do solvente, é efetuada uma destilação laboratorial com recurso a um protocolo experimental que prevê a viabilidade da sua recuperação. Consoante esta informação, o solvente é considerado recuperável ou não recuperável.

Caso a recuperação não seja possível, o solvente *sujo* é armazenado e posteriormente enviado para um operador de gestão de resíduos autorizado, nomeadamente para a CIRVER- SISAV (Centro Integrado de Recuperação, Valorização e Eliminação de Resíduos), que é o operador do grupo responsável pela preparação para combustíveis alternativos e valorização energética em cimenteira, tratamento por evapo-oxidação ou outro aplicável. Se é recuperável, este é caracterizado de acordo com uma ficha técnica desenvolvida pela empresa, que atribui um nome comercial ao solvente *sujo* para efeitos de tratamento e faturação. É definido ainda o lote correspondente e rotulado com a seguinte informação:

- Normas de segurança segundo o regulamento (CE) n.º 1272/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Dezembro de 2008, relativo à classificação, rotulagem e embalagem de substâncias e misturas;

- Data de receção do solvente;

- Nome do produtor.

De seguida, dá-se início ao processo de triagem em que o solvente *sujo* é armazenado no armazém de Taras 2 e registado pelo seu nome comercial ou pelo produtor de origem ficando a sua localização anotada no mapa do parque. Em casos de maiores quantidades, o solvente *sujo* é enviado para tanques de armazenamento de 60 000 ou 100 000 litros depois de passar por um filtro de sucção, no sentido de remover sólidos de maiores dimensões.

A partir do mesmo diagrama da Figura 1, mas recorrendo agora aos diferentes percursos identificados por cores, serão descritas as várias fases processuais a que o solvente e suas utilidades se encontram sujeitos.

Verde - Circuito do solvente

Realizada a triagem zona de inspecção do armazém de Taras 2 e tendo em conta o agendamento semanal da produção, o solvente a tratar é encaminhado para a zona de produção. É de referir que este agendamento é baseado num sistema *pull*, em que a produção é definida em função das necessidades do cliente (4).

Na produção realizam-se duas destilações possíveis, a destilação simples descontínua, que pode ser conduzida em uma de duas colunas instaladas e acopladas aos seus respectivos ebulidores (Ebulidor 1 ou 2), e a destilação fracionada, igualmente descontínua, realizada numa coluna de fracionamento (Ebulidor 3).

Atualmente, o grande objetivo da destilação simples é separar o solvente do resíduo. No entanto, por vezes existe a necessidade de controlar outros parâmetros como a acidez ou a cor.

A coluna de fracionamento tem algumas restrições aquando da sua utilização devido ao mecanismo de aquecimento que possui. O ebulidor 3 possui uma serpentina de aquecimento (Figura 2) no seu interior que impede a utilização de raspadores. Assim, a destilação fracionada é aplicada a solventes com uma quantidade de resíduo muito reduzida ou em produtos cujo resíduo seja pouco viscoso (oleoso). Se isto não se observar, a eficiência da serpentina em termos de aquecimento é fortemente condicionada.

A coluna de fracionamento tem a capacidade de ser utilizada para refinação, em que o pretendido é recuperar frações de componentes do solvente *sujo* com elevada pureza.



Figura 2 – Serpentina de aquecimento (ebulidor 3)

Apesar de existir algum cuidado na escolha do melhor tratamento a dar aos solventes *sujos*, ambas as destilações têm o mesmo princípio: carregar os ebulidores a partir de tanques de armazenamento ou de contentores e fornecer vapor saturado como fonte de calor. O vapor formado ascende na coluna até alcançar o condensador multitubular de carcaça e tubos, onde circula o fluido de arrefecimento em contracorrente (a água). O destilado resultante é encaminhado para depósitos de condensado (DC) de 800 ou 1400 litros onde é sujeito a várias análises aos parâmetros críticos como a cor, índice de acidez e teor de água.

Quando o destilado se encontrar fora das especificações acordadas com o cliente, o solvente é encaminhado para o local adequado para novo tratamento. Caso a acidez e a cor sejam os únicos parâmetros fora das especificações, o destilado é reencaminhado novamente para dentro do ebulidor com adição de produtos químicos para corrigir a situação. Quando o teor de água se encontra igualmente fora das especificações, o destilado recolhido anteriormente nos DC's é encaminhado para um dos quatro decantadores cónicos a jusante das colunas. Neste equipamento é removida grande parte da água por decantação e também adicionado um agente secante. A fase aquosa é enviada para GRG's de 1000 litros ou tanque e encaminhada para a SISAV para posterior tratamento. Quanto à fase orgânica, existe a necessidade de se proceder a uma redestilação para separar o agente secante do solvente.

Se o destilado se encontra dentro das especificações acordadas no DC, este segue como produto final para tanques de armazenamento de 45000 litros onde sob agitação o produto é sujeito a nova análise para expedição. O objetivo desta análise laboratorial é apenas de caracterizar o solvente regenerado em termos de teor de água, densidade, cor, acidez, composição, pH e temperatura de inflamação. Depois desta análise o produto fica armazenado nestes tanques até abandonar as instalações da **EGEO Solventes, S.A.** em camiões cisterna ou até ser armazenado em contentores de 1 000 litros no armazém de Taras 1.

Da destilação, como referido anteriormente, é obtido o solvente regenerado e os resíduos de solvente que são encaminhados para a SISAV para tratamento.

Todas as operações de carga, descarga, gestão de *stocks* e controlo do processo de regeneração propriamente dito são efetuadas com o auxílio de um sistema informático eficiente, o B-Green.

Laranja-Circuito de gás

As destilações podem decorrer à pressão atmosférica ou sob vácuo. A aplicação do vácuo permite baixar a pressão dentro da coluna diminuindo a temperatura, tempo de destilação e o consumo de utilidades. Para o efeito existem duas bombas de vácuo com ligação direta aos DC's.

A aplicação do vácuo permite remove ar e vapores orgânicos constituídos essencialmente por COV's (Compostos Orgânicos Voláteis) que são comprimidos e encaminhados para a unidade de criogenia. Nesta unidade os COV's são separados dos fluxos de gás provenientes das colunas de destilação recorrendo a um sistema de condensação que utiliza o azoto líquido como fonte de refrigeração.

Nas torres de refrigeração também existe um fluxo de ar importante que é abordado no circuito da água.

Azul-Circuito da água

A água como fluido de refrigeração do processo de destilação possui um circuito próprio semifechado. Começa por entrar no interior dos tubos do condensador a uma temperatura a rondar os 20°C, que em contacto com o solvente sob a forma de vapor que circula a temperaturas mais elevadas na carcaça (zona externa dos tubos), condensa-o devido ao gradiente de temperaturas e sai aquecida a uma temperatura superior à de entrada. Uma vez que a água utilizada para condensar o solvente não sai contaminada, a **EGEO Solventes, S.A.** possui nas suas instalações três torres de arrefecimento que proporcionam a sua recirculação ao processo mantendo os consumos de água a baixos níveis.

As torres de arrefecimento são dos equipamentos mais comuns em instalações industriais, pois constituem a forma mais económica de arrefecer grandes caudais de água de processos. O seu funcionamento consiste em fazer com que a água proveniente dos condensadores circule em sentido

descendente e em contracorrente com uma corrente de ar ambiente insuflada. Este contacto dá-se através de um leito de enchimento, neste caso de favos de PVC, cuja função é promover o contacto íntimo entre as duas fases (Figura 3). Deste contacto líquido-gás, alguma água evapora e a outra arrefece e segue para uma fossa. Esta fossa possui uma sonda de nível que controla o abastecimento de água de um furo hertziano para compensar as perdas por evaporação. Reposto o nível de água, esta é distribuída posteriormente por todos os condensadores da instalação (5).

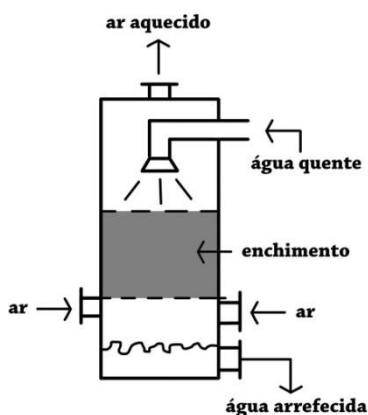


Figura 3 – Representação esquemática de uma torre de arrefecimento(5)

Vermelho-Circuito do vapor de água

Como enunciado anteriormente, a fonte de calor na destilação é vapor de água saturado. E também aqui o vapor de água apresenta um circuito próprio semifechado.

Numa primeira fase dá-se a combustão do gás natural no centro da caldeira cilíndrica que produz uma fumaça que circula não só no seu interior como também por meio de tubos que se encontram imersos em água. Isto proporciona uma maior área de transferência de calor para a vaporização de água que envolve toda área central destinada à combustão. Produzida esta utilidade quente, é encaminhada para a zona de produção onde é então utilizada como fonte de calor na destilação, retornando os condensados a pressões elevadas ao depósito de alimentação da caldeira. Estes condensados possuem um conteúdo energético elevado sofrendo uma queda abrupta de pressão à entrada do depósito atmosférico, vaporizando parcialmente, o que se traduz em perdas energéticas e de água. Para colmatar estas perdas, no mesmo depósito é efetuada uma reposição de água a partir de um furo hertziano antes de introduzida na caldeira para nova vaporização.

Por último, as embalagens são outra das preocupações da instituição, pois os solventes por vezes são rececionados em barricas metálicas ou plásticas de 200 L gerando um novo resíduo: a embalagem vazia. Esses resíduos são enviados para a reciclagem através de uma empresa autorizada para tal, permitindo a **EGEO Solventes, S.A.** fechar este ciclo de tratamento e cumprir a legislação em vigor.

Capítulo III - Estado de Arte

Nesta secção apresenta-se uma breve revisão do estado atual do conhecimento existente relativamente à purificação de solventes através de operações de destilação descontínua, em equipamentos semelhantes aos disponíveis na **EGEO Solventes, S.A.**. Simultaneamente, pretende-se introduzir o *software* computacional escolhido na modelação e simulação da coluna estudada, o Aspen Plus®.

III.1 - Destilação

A separação de uma mistura líquida homogénea nos seus componentes é um passo importante em muitos processos industriais. A destilação é sem dúvida um dos processos mais importantes que se baseia num princípio de separação específico, tal como absorção, desabsorção, evaporação, condensação, que envolve uma fase líquida e uma fase gasosa. Todas estas operações têm subjacentes fenómenos de transporte de massa, energia e equilíbrio de fases (líquido-vapor). Processos baseados no equilíbrio líquido-vapor são considerados em primeiro lugar dentro dos mais variados processos de separação existentes. A destilação tende a ser energeticamente eficiente e, por ser muito utilizada, é fácil de projectar e de operar.

Para que ocorra uma separação tem de haver uma diferença numa propriedade química ou física entre os vários componentes. Esta diferença é a força motriz responsável pela separação. A destilação baseia-se nas diferenças de volatilidade entre os vários componentes da mistura a separar; vaporizam preferencialmente os componentes mais voláteis, sendo a separação tanto mais fácil quanto maior for esta diferença de volatilidades. Ao ser fornecida energia sob a forma de calor à mistura líquida, promove-se a sua vaporização parcial, estabelecendo-se um equilíbrio¹ entre as fases líquida e vapor, para uma dada pressão total, onde a composição nas duas fases é diferente.

As temperaturas de ebulição (ou as volatilidades relativas) dos componentes a separar dão uma boa indicação sobre a viabilidade deste processo de separação. Tipicamente, se a diferença entre as temperaturas de ebulição for:

- Maior que 100 °C: Processo com um único andar é suficiente (destilação simples).
- Entre 10 °C e 100 °C: É viável uma destilação em andares (destilação fracionada).

A destilação deixa de ser adequada quando os componentes da mistura:

- Tiverem temperaturas de ebulição elevadas (maiores que 200 °C).

¹ A condição de equilíbrio termodinâmico entre duas fases designadas de α e β exige que ambas tenham igual pressão e temperatura e que seja igual o potencial químico (ou fugacidade) de cada componente i em cada uma das fases, isto é, $T^\alpha = T^\beta$, $p^\alpha = p^\beta$ e $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$.

- Tiverem diferenças de temperaturas de ebulição inferiores a 10 °C (ou uma volatilidade relativa inferior a 1,2): a separação por destilação é inviável ou requer um número muito elevado de andares de equilíbrio.

Existem dois tipos de destilação, destilação simples e destilação em andares. Uma breve abordagem será realizada à destilação simples e um maior aprofundamento incidirá sobre a destilação em andares à qual pertence a coluna em estudo (6).

Destilação Simples

Na destilação simples em descontínuo (também designada por diferencial), a carga da alimentação, F , é introduzida no reebulidor, onde a mistura a separar é aquecida e vaporizada. O vapor formado (rico no componente mais volátil) é depois condensado e recolhido – o destilado, D . O líquido que fica no ebulidor, rico no componente menos volátil é o resíduo, W – ver Figura 4.

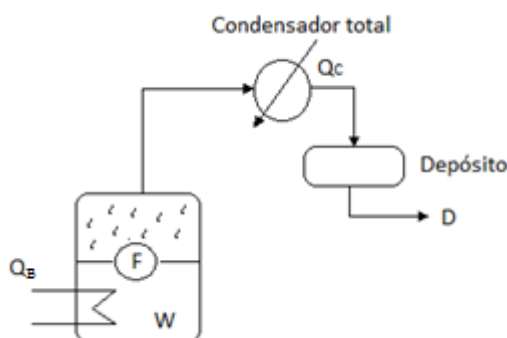


Figura 4 – Destilação simples ou diferencial em descontínuo com um andar de equilíbrio. A mistura no ebulidor está sempre em equilíbrio líquido-vapor com o destilado, o qual resulta na condensação total do vapor formado. Q_B é a potência a fornecer ao ebulidor e Q_C é a potência a remover do condensador total.

Dependendo da pureza desejada, a destilação simples pode não ser suficiente existindo a necessidade de ser efetuada a destilação em mais andares de equilíbrio (destilação multiandar).

Destilação multiandar

Quando a destilação simples não permite atingir a composição de destilado desejada devido à proximidade das volatilidades, é necessário promover contactos múltiplos entre as duas fases envolvidas no processo de separação numa coluna de fracionamento.

Os contactos múltiplos são conseguidos em andares discretos designados por andares de equilíbrio que aumentam o tempo de contacto entre as duas fases e a eficiência da separação como mostra a Figura 5. Segundo este conceito ambas as fases que circulam em contracorrente (uma, de vapor ascendente, e outra, de líquido descendente) entram em contacto, misturam-se, transferem energia e massa saindo idealmente em equilíbrio para os andares seguintes, onde o processo é repetido com novas composições, prosseguindo assim a separação. Estes múltiplos contactos entre ambas as

fases permitem retificá-las, isto é, promove-se um enriquecimento progressivo da fase vapor no componente mais volátil e da fase líquida no componente menos volátil.

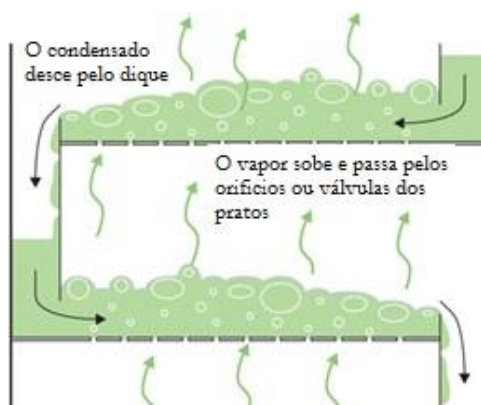


Figura 5 – Representação dos andares de equilíbrio de uma coluna de fracionamento de pratos [adaptado de (7)]

Na prática industrial, uma coluna de fracionamento é um reservatório cilíndrico sob pressão controlada constituído pelos andares de equilíbrio. O contacto entre ambas as fases pode ser realizado em colunas de pratos como mostra a Figura 6 -I ou colunas de enchimento. Nas primeiras, cada andar de equilíbrio é fisicamente materializado sob a forma de prato, geralmente metálicos, com aproximadamente o mesmo diâmetro da coluna. Neste tipo de colunas, há uma variação descontínua da composição da mistura a destilar, de prato a prato. Como pode ser observado na Figura 6-II, o líquido circula horizontalmente sobre o prato e o vapor, que circula no sentido ascendente dentro da coluna, entra pelos orifícios do prato e borbulha no líquido, promovendo uma mistura eficiente. Depois de algum tempo de resistência suficiente para assegurar uma boa mistura e consequentemente uma eficiente transferência de massa, o líquido transborda um pequeno dique existente no prato e é conduzido por gravidade ao prato inferior por uma conduta descendente. O processo de contacto líquido-vapor é aleatório e caótico. Em consequência deste contacto, forma-se uma “espuma”, que é uma mistura complexa de pequenos jatos, com a formação e a circulação de bolhas de vapor.

Pelo contrário, nas colunas de enchimento, como a coluna em estudo da **EGEO Solventes, S.A.**, a variação de composição é contínua ao longo de toda a coluna. O enchimento pode ser constituído por pequenas peças de diferentes formas dispostas aleatoriamente na coluna ou por blocos compactos, metálicos, cerâmicos ou plásticos, com uma estrutura bem definida, colocados dentro da coluna. Nas colunas de enchimento não existem andares de equilíbrio discretos, mas o conceito de andar de equilíbrio é aqui também aplicado desde que se faça corresponder uma determinada altura de enchimento a cada andar. Este parâmetro é conhecido por HETP (Altura equivalente de um prato teórico) (6).

A corrente líquida descendente é garantida depois da condensação total do vapor realizado por um condensador colocado no topo da coluna, em que parte do condensado, designado por refluxo é

reenviado para o prato superior. O refluxo é uma das variáveis controladas na destilação multiandar manipulada a partir da razão de refluxo, $R = L_R/D$, que depende do caudal da corrente reenviada à coluna e o caudal da corrente que sai da coluna, o destilado.

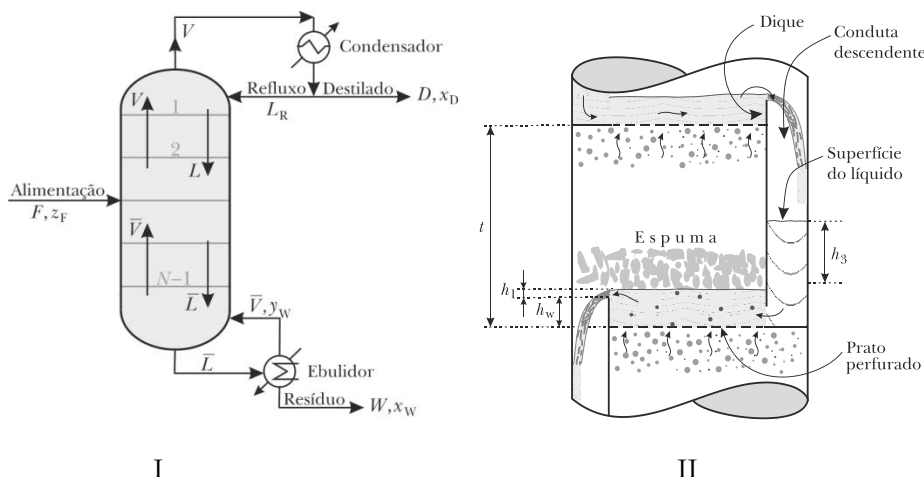


Figura 6 – I-Destilação fracionada em contínuo realizada numa coluna de pratos. Alimentação com um caudal F e de composição no componente mais volátil igual a z_F é separada de modo a ser obtido um destilado de caudal D e composição no componente mais volátil x_D . No fundo é retirado um resíduo de caudal W e de composição x_W , o qual é pobre no componente mais volátil. [Adaptado de (6)] II- Esquema de operação de um prato perfurado numa coluna de separação líquido-vapor (6).

A razão de refluxo é uma variável fundamental para a otimização (económica e técnica) do funcionamento da coluna pois quanto mais líquido descer na torre por unidade de massa de vapor que sobe, tanto melhor será a separação, pois a finalidade é reter os compostos mais pesados (menos voláteis) contidos nos vapores, purificando o componente mais volátil. No entanto, essa variável deve ser bem monitorizada, pois um valor elevado é traduzido em maiores caudais internos e como tal num maior consumo energético.

Tipo de operação

Como referido brevemente, a destilação pode ser efetuada em contínuo (Figura 6), onde a alimentação entra com um caudal constante na unidade de separação; em descontínuo ou *batch* como demonstra a Figura 4 (página 11), onde o ebulidor é carregado uma única vez com uma determinada quantidade de alimentação; ou em semi-descontínuo, em que o ebulidor é carregado inicialmente e recarregado várias vezes durante a destilação. Um processo em contínuo é projetado para funcionar 24h/dia onde podem ser obtidas grandes quantidades de um produto de composição constante (por exemplo, para a separação dos componentes do petróleo nos seus vários constituintes). Determinadas circunstâncias justificam a operação em descontínuo (*batch*) ou

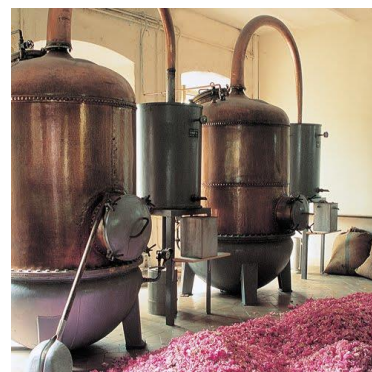


Figura 7 - Destilação em descontínuo utilizada na indústria dos perfumes(16)

semi-descontínuo: quando o objetivo é produzir poucas quantidades (por exemplo, para a produção de vacinas, hormonas, etc.); para composições variáveis de destilado; utilizar o mesmo equipamento para destilar diferentes produtos; quando a obtenção de destilado depende da utilização de matéria-prima sólida (por exemplo, para obter aromas provenientes do tratamento de flores, ver Figura 7).

Ao contrário da destilação contínua, que é um processo em estado estacionário, a destilação descontínua é um processo não estacionário. Por isso, a composição do destilado (e do resíduo) recolhido varia com o tempo (por exemplo, as primeiras quantidades de destilado são mais ricas no componente mais volátil que as seguintes). Quando o destilado total deixa de atingir a composição desejada, a destilação é interrompida, é descarregado o resíduo e dá-se início a um novo ciclo de destilação.

Em colunas de fracionamento em descontínuo (Figura 8) com uma carga multicomponente, a composição no componente mais volátil e caudal de destilado no topo da coluna variam com o decorrer do tempo, obtendo-se, deste modo, frações de destilado com composições distintas. Ao contrário da destilação simples, a mistura no ebulidor não está em equilíbrio líquido-vapor com o destilado ($x_{D,i} \neq y_{W,i}$) devido à existência de um número de andares de equilíbrio superior a 1. A razão entre os caudais internos de líquido e vapor (L/V) na coluna varia igualmente ao longo do tempo.

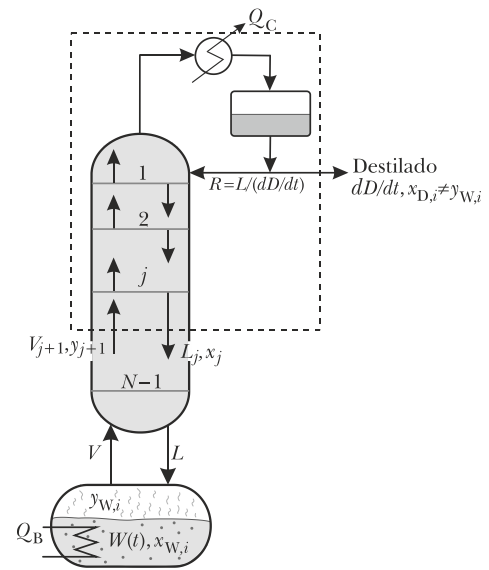


Figura 8 - Destilação descontínua com N andares de equilíbrio.(6)

III.2 - Colunas de fracionamento

III.2.1 - Colunas de pratos

Nas colunas de pratos estes podem ser perfurados (ou de orifícios), de válvulas ou de campânulas como se pode ver na Figura 9 a, b e c respetivamente. Atualmente os pratos de campânula são utilizados apenas em aplicações especiais em que o fluxo de líquido é muito baixo, enquanto os pratos perfurados (ou de orifício) e de válvulas são os mais utilizados na indústria (8).

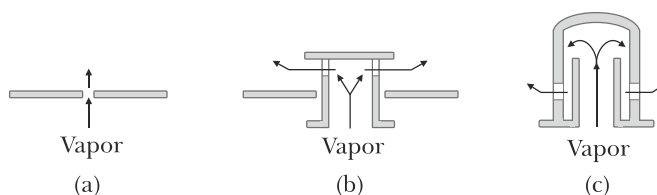


Figura 9–Tipos de pratos mais usuais numa coluna gás-líquido:(a) de orifício; (b)de válvula; (c) de campânula.(6)

Os pratos perfurados são os de conceção mais simples, sendo constituídos por orifícios circulares com diâmetro entre 3 e 12 mm. O gotejamento² do líquido para o prato inferior através dos orifícios é evitado desde que se assegure uma velocidade superficial suficiente do vapor ascendente (6).

Em consequência do seu baixo custo, os pratos de orifícios têm sido frequentemente a primeira escolha, mas esta tendência está atualmente a inverter-se em favor dos pratos de válvulas. Estes são mais flexíveis, pois operam numa maior gama de caudais de vapor, com um custo apenas cerca de 20% superior ao de um prato de orifícios. As aberturas que existem no prato estão cobertas por válvulas que se deslocam no sentido vertical, como se mostra esquematicamente na Figura 10. Este deslocamento depende apenas do caudal de vapor e serve para controlar a abertura que lhe dá passagem, assegurando que, quando o caudal do vapor é baixo, não haja gotejamento do líquido através dos orifícios.

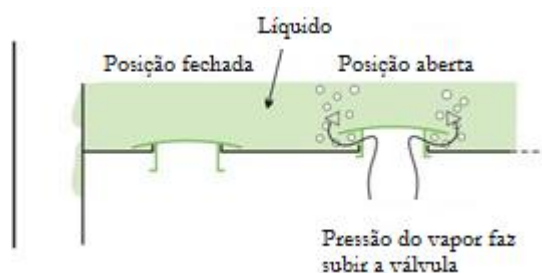


Figura 10 - Esquema de operação de um prato de válvula numa coluna de fracionamento [Adaptado de(7)]

² Gotejamento (*weeping*): A velocidade do vapor é tão baixa que o líquido consegue gotejar através dos orifícios, o que faz diminuir significativamente a eficiência do prato.

Os componentes principais de uma campânula são uma pequena chaminé e uma cobertura que se encontra perfurada em toda a periferia como demonstra a Figura 11. Na ausência de caudal de vapor, a campânula está em repouso sobre a chaminé, tapando-a. Ao subir pela chaminé, o vapor é forçado a sair pelos orifícios da periferia da campânula e é, por isso, disperso em pequenas bolhas antes de entrar em contacto com o líquido no prato. Os pratos de campânula foram usados com sucesso durante cerca de um século, mas, devido ao seu elevado custo, dificuldade de limpeza, etc., têm vindo a ser gradualmente substituídos por pratos perfurados e de válvulas (6)(8).



Figura 11- Prato de campânula (17)

III.2.2 -Colunas de enchimento

As colunas de enchimento têm sido amplamente utilizadas em muitos processos industriais de separação importantes como a destilação e absorção. Comparativamente com as colunas de pratos, as colunas de enchimento têm mostrado claras vantagens como baixas perdas de carga e pouca quantidade de líquido retido na coluna (*holdup*). Com uma eficiência cada vez mais alta e enchimentos modernos disponíveis comercialmente, é frequentemente justificável a substituição de colunas de pratos por colunas de enchimento uma vez que o custo da alteração pode ser recuperado rapidamente através da redução das despesas de operação da coluna(9).

O objetivo de colocar enchimento dentro de uma coluna é o de proporcionar um contacto mais íntimo entre as duas fases, aumentando a área superficial de transferência de massa e eficiência da coluna. Simultaneamente, o enchimento deve assegurar uma boa drenagem de líquido e apresentar uma perda de carga para o vapor, tão baixa quanto possível.

O enchimento pode ser constituído por pequenas peças de diferentes formas, dispostas aleatoriamente na coluna (enchimento aleatório), ou por blocos compactos metálicos, cerâmicos ou plásticos com uma estrutura bem definida, colocados dentro da coluna (enchimento estruturado). O enchimento aleatório é o mais utilizado na destilação industrial. O enchimento estruturado é menos comum, mas a sua ocorrência tem crescido no mercado de colunas de enchimento nas últimas décadas (6).

O enchimento aleatório, que ao longo dos anos tem vindo a sofrer modificações e melhoramentos, existe numa grande variedade de formas, dimensões e materiais. As peças mais tradicionais e comuns incluem, por exemplo, os anéis de Raschig, as selas de Berl, os anéis de Pall, e as *Tellerettes* (Figura 12).

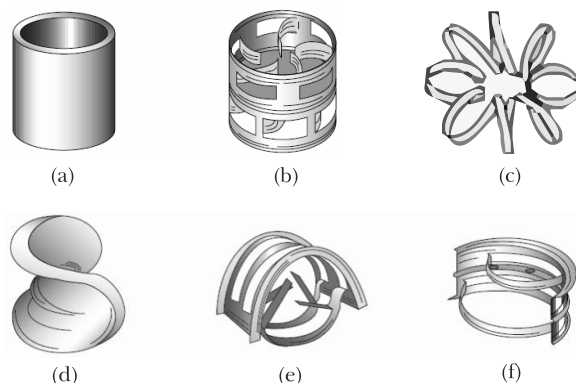


Figura 12 – Enchimentos aleatórios (metálicos, cerâmicos ou plásticos) de primeira e segunda geração. (a) Anel de Raschig. (b) Anel de Pall. (c) Tellerette®. (d) Sela de Berl. (e) Sela Intalox®; (f) Anel de Nutter (Koch-Glitsch, LP) (6)

Mais recentemente surgiu uma grande variedade de formas e de materiais (Figura 13) que têm vindo a substituir as peças tradicionais com algumas vantagens, já que apresentam maiores áreas específicas pelo que proporcionam maiores áreas de transferência de massa. Esta nova geração de enchimentos aleatórios vem acompanhada por dados muito precisos de parâmetros fundamentais para o cálculo de, por exemplo, perdas de carga, HETP e coeficientes volumétricos de transferência de massa, fornecidos pelos fabricantes e que são de grande utilidade para o projeto de equipamentos.

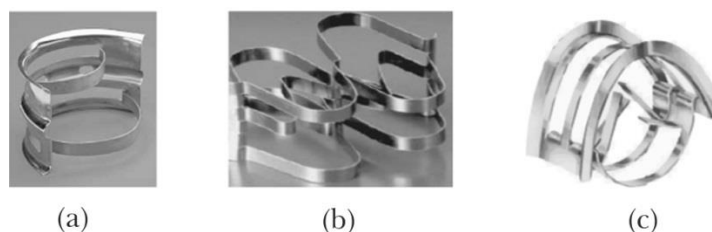


Figura 13 – Enchimentos aleatórios metálicos de última geração. (a) Anel de Nutter (Sulzer Chemtech). (b) Superanel de Raschig (Sulzer Chemtech). (c) Intalox de alto desempenho (Intalanox Metal Tower Paching ou IMTP®, Koch-Glitsch, LP) (6)

As dimensões dos enchimentos aleatórios situam-se entre os 6 e 89 mm. Os materiais devem ser escolhidos de acordo com a aplicação a que se destinam, embora a maior parte deles sejam metálicos. Se o vapor ou o líquido forem corrosivos, deve ser escolhido um enchimento de aço inoxidável. Contudo, esta escolha deve ser bem justificada, uma vez que o custo deste material é cinco a seis vezes superior ao custo do enchimento em aço-carbono. (6)

Em alternativa pode ser usado um material cerâmico que apresenta uma excelente resistência à corrosão e é muito menos dispendioso. Porém, o enchimento cerâmico tem o inconveniente de ser mecanicamente frágil e muito pesado. Quando este tipo de material é usado em colunas metálicas, durante o arrefecimento das colunas pode ocorrer fratura das peças do enchimento devido às diferenças de expansão térmica entre o metal e o material cerâmico. Até muito recentemente, o enchimento plástico era raramente utilizado em colunas de destilação, pois a maior parte dos plásticos

era vulnerável ao ataque de alguns solventes e às temperaturas a que a destilação se efetuava. Atualmente, porém, estão disponíveis novos enchimentos plásticos fluorados com excelentes propriedades mecânicas e inércia química, designadamente Tefzel® (uma resina polimérica fluorada produzida pela DuPont), Solef® (um termoplástico fluorado semicristalino da Solvay Solexis, Inc.) e Kynar® (um floreto de polivinildieno da Arkema, Inc.). Estes materiais suportam temperaturas da ordem dos 150°C sem sofrerem ataques significativos, apresentam excelente resistência química à maioria dos solventes agressivos e exibem uma excelente robustez mecânica. Contudo, estes novos enchimentos plásticos são cerca de três vezes mais caros que os enchimentos de aço inoxidável.

O enchimento estruturado está igualmente disponível sob várias formas, dimensões e materiais. Este tipo de enchimento apresenta perdas de carga muito menores do que o enchimento aleatório e é mais eficiente, mas em contrapartida é mais dispendioso. A Figura 14 apresenta alguns exemplos de enchimentos estruturados disponíveis atualmente.

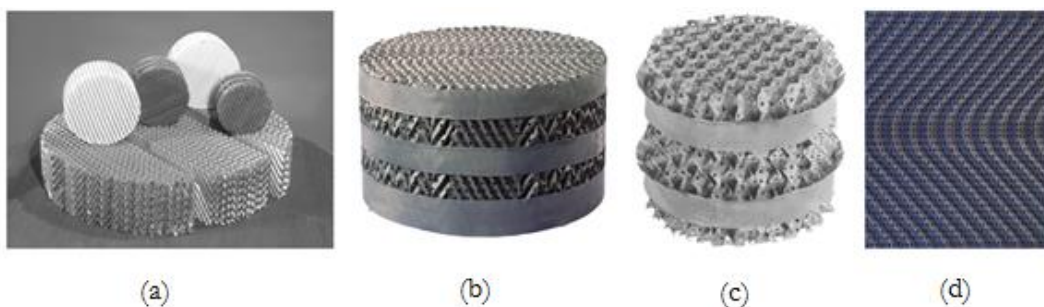


Figura 14 – Blocos de enchimento estruturado. (a) – Vários. (b) – BX®. (c) Mellapak®. (d) – Pormenor do enchimento de Mellapak Plus® (Sulzer Chemtech) (6)

Geralmente, o enchimento é a melhor escolha (em relação a pratos), quando o diâmetro da coluna é pequeno ($\leq 0,9$ m) e se forem pretendidos valores baixos de quedas de pressão. Para diâmetros maiores, o líquido tem tendência a criar percursos preferenciais, perdendo-se assim a eficiência e, neste caso, é preferível usar uma coluna de pratos.

Não existe provavelmente nenhuma separação por destilação que não possa ser efetuada com uma coluna de enchimento, mas até há relativamente pouco tempo era mais económico construir uma coluna de pratos. Porém, esta situação tem vindo lentamente a inverter-se, com o enchimento estruturado a ser cada vez mais utilizado. Em geral, o enchimento é preferencialmente usado para:

- Colunas com diâmetros pequenos. Para diâmetros inferiores a 0,9 m é difícil o acesso ao interior da coluna, se esta for de pratos.
- Separação de misturas corrosivas. Existe maior variedade de materiais de construção resistentes à corrosão para enchimentos do que para pratos.

-Separação a pressão reduzida. A operação a pressões baixas é frequentemente necessária quando existe risco de degradação térmica de algum dos constituintes de mistura a separar ou quando a elevada temperatura de ebulição de alguns componentes a fracionar na empresa não permite que a destilação se realize à pressão atmosférica. Nestes casos, o recurso a colunas de pratos pode originar perdas de carga significativas, não permitindo operar em torno da baixa pressão desejada.

-Separação de misturas com tendência a formarem espumas. A capacidade de uma coluna de pratos é significativamente reduzida quando o sistema tem grande tendência para a formação de espumas. Nessas circunstâncias, uma coluna de enchimento perde pouca, ou mesmo nenhuma capacidade (6).

III.3 - Introdução ao Aspen Plus®

Com o desenvolvimento dos computadores a partir de meados do séc. XX, as simulações em computador passaram a desempenhar um papel cada vez mais importante. Presentemente, simuladores de processo tais como *Aspen Plus*® e *Aspen HYSYS*® (AspenTech) permitem simular um processo de separação com boa capacidade preditiva.

Parte deste trabalho de dissertação é focado na modelação e simulação da coluna de fracionamento da **EGEO Solventes, SA** com o Aspen Plus®. Esta plataforma tem implementados modelos matemáticos que combinados permitem prever o desempenho do processo que o utilizador pretende avaliar em diagrama, a partir do modelo termodinâmico escolhido e resolução dos balanços mássicos e energéticos gerados. A escolha do modelo termodinâmico é particularmente importante na separação de misturas não-ideais, uma vez que o Aspen Plus® possui uma ampla lista de modelos de equilíbrio junta com uma extensa base de dados de propriedades físicas.

No caso concreto em estudo, em que se pretende simular uma coluna de enchimento em descontínuo, tal como acontece na fábrica, é utilizado o bloco *BatchSep*®. Neste tipo de blocos são resolvidos balanços mássicos, entálpicos e relações de equilíbrio em cada um dos andares da coluna que consistem em equações algébricas e/ou diferenciais não lineares resolvidas internamente pelo simulador. Devido à complexidade dos cálculos envolvidos a sua resolução é facilitada por meio destas ferramentas computacionais que podem assim ser configuradas, obtendo-se soluções de uma forma mais rápida e natural (10).

As colunas de enchimento não possuem andares fisicamente distintos como as colunas de pratos. Contudo, a análise destas colunas pode ser feita usando o conceito de andar de equilíbrio, ao admitir que a zona empacotada da coluna é hipoteticamente dividida num determinado número de segmentos com igual altura, que atuam como andares de equilíbrio independentes. A altura de cada um destes segmentos hipotéticos designa-se por altura equivalente de um prato teórico, HETP(6).

Para o bloco *BatchSep*[®] são requeridas as seguintes informações de entrada:

- Número de andares de equilíbrio;
- Orientação e dimensões do reebulidor;
- Área de transferência de calor da serpentina;
- Tipo de condensador;
- Dados da utilidade quente;
- Pressões;
- Especificações do enchimento (diâmetro, HETP, porosidade, área específica);
- Retenção de líquido (*holdup*);
- Refluxo.

Por isto, é obrigatório encontrar valores plausíveis para os parâmetros de entrada para avaliar a adequação dos resultados teóricos obtidos em Aspen Plus[®] em relação aos dados experimentais recolhidos previamente.

Capítulo IV - Análise da coluna em estudo e equipamento auxiliar

Antes de avançar para a operação e simulação da coluna de enchimento é importante desvendar a coluna em estudo, bem como todo o processo que a envolve, equipamentos de controlo instalados e modo como esta é diariamente operada. Tendo em conta os pontos referidos, é realizado um diagnóstico preliminar para avaliar o desempenho da coluna, solucionando os problemas encontrados.

IV.1 - Equipamentos e variáveis do processo

A coluna de enchimento/fracionamento (Figura 15) é composta por um ebulidor horizontal com cerca de 5 m³ de capacidade. Contudo, o volume máximo introduzido no ebulidor nunca é superior a 4 m³, por duas razões. Uma delas baseia-se no facto de, nestas condições, a superfície livre de líquido se situar ao nível dos visores laterais do equipamento. Uma vez que estes visores são usados para controlar a operação no interior do ebulidor, o nível de líquido não deverá ultrapassar esse ponto de modo a não limitar a supervisão do processo. A outra razão é garantir a segurança da operação. Quer isto dizer que poderia ocorrer sucção ou arrastamento de líquido se o nível fosse demasiado elevado, sobretudo quando a destilação ocorre sob vácuo. Portanto, neste equipamento é controlado o nível de líquido h_{LR} além da temperatura do reebulidor T_R e pressão do reebulidor p_R .

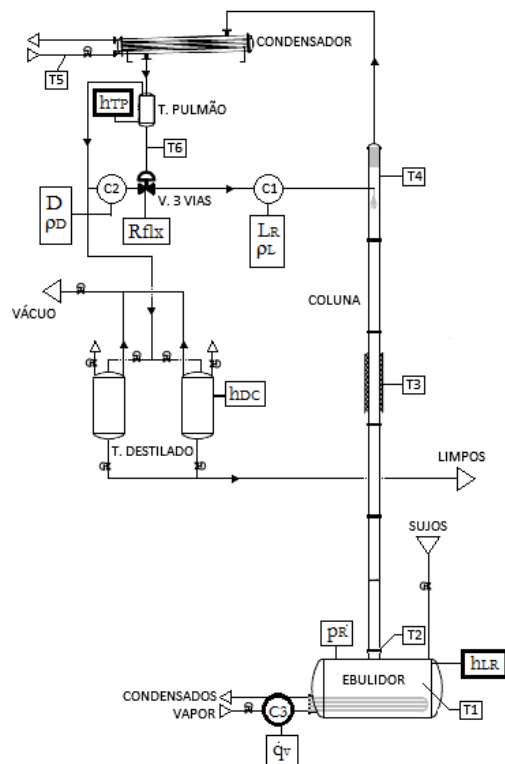


Figura 15 - Representação esquemática da coluna de fracionamento e equipamentos de instrumentação [adaptado de (1)]

O aquecimento do reebulidor é promovido por intermédio de uma serpentina de aço inoxidável onde o fluido de aquecimento é vapor de água saturado produzido por uma caldeira aquatubular que utiliza o gás natural como combustível e funciona em modo automático. A admissão de vapor ao ebulidor pode ser controlada por uma de duas válvulas:

- Válvula proporcional modular com dois modos: automático e semiautomático;
- Válvula manual.

Ao reebulidor encontra-se acoplado uma coluna de enchimento com 40 cm diâmetro e 21 m de altura, dos quais 15 m são enchimento. O enchimento é constituído por anéis de Pall metálicos de uma polegada (consultar Anexo A- Anéis de pall metálicos). A coluna pode operar sob vácuo ou à pressão atmosférica consoante o ponto de ebulição dos compostos do solvente. Na coluna existem três pontos estratégicos nos quais é controlada a temperatura: Base T_2 , zona intermédia T_3 e topo T_4 .

O vapor que ascende na coluna é arrefecido e condensado num permutador de aço inox-AISI 304 do tipo carcaça e tubos situado no topo da mesma. O fluido de arrefecimento é água que circula em ciclo semifechado, sendo monitorizada a temperatura de entrada, T_5 .

Do condensador, o destilado é encaminhado para um tanque de aço inox-AISI 304 de 800 litros, designado por tanque pulmão. O objetivo é reter algum líquido no seu interior evitando oscilações de caudal ao longo do tempo.

À saída do referido tanque é controlada a temperatura do destilado T_D e manipulado o refluxo ($Rflx$) com auxílio de uma válvula pneumática de três vias a partir da sala de controlo. O que esta faz não é nada mais do que uma distribuição de caudal, em que uma parte retorna à coluna (refluxo) e a outra é recolhida nos DC's (destilado). Os caudais do refluxo (L_R) e do destilado (D), bem como as suas densidades ρ_L e ρ_D , são medidos mediante os caudalímetros $C1$ e $C2$, respetivamente.

O destilado é armazenado em dois depósitos de 800 litros cujo funcionamento é automático ou manual. O modo automático é usado quando um deles está cheio, sendo o destilado encaminhado de imediato para o outro e o modo manual é acionado quando há interesse em recolher o destilado em pequenas frações. O nível de líquido nos depósitos (h_{DC}) é monitorizado a “olho nu”.

Como referido no Capítulo I -Enquadramento da dissertação, foram implementadas algumas recomendações do equipamento de controlo (1). São elas, um caudalímetro $C3$ que regista o caudal mássico de vapor (\dot{q}_v) e dois sensores de nível que permitem o conhecimento, em tempo real, das alturas de líquido no reebulidor, h_{LR} , e no tanque pulmão h_{TP} (Figura 15). No entanto este último só apresenta valores nulos porque para além de o tanque pulmão ser demasiado grande (800L) não existe um controlo de nível. Por isto, não existe uma acumulação de líquido no interior do tanque. Neste sentido, este equipamento não foi considerado durante a parte experimental. Para que no futuro venha

a existir uma acumulação será necessário instalar um controlador de nível ao tanque além de uma válvula de controlo (11).

IV.2 -Manipulação de variáveis

Até hoje, o funcionamento da coluna de enchimento tem-se baseado essencialmente na experiência dos operadores e do responsável de supervisão da produção. Durante a operação são monitorizadas as temperaturas ao longo da coluna e a pressão. São ainda recolhidas amostras ao longo de todo o processo de destilação, nomeadamente nos DC's onde é avaliada a pureza do destilado, a cor e o índice de acidez.

Antes dos DC's encontra-se instalado um caudalímetro *C2* que, além de ler o caudal mássico da corrente, indica a sua densidade. Este parâmetro permite aos operadores reconhecer de imediato a conformidade/não conformidade do produto a partir da temperatura a que o mesmo se encontra.

Na coluna existem atualmente três variáveis sujeitas a manipulação: O caudal de vapor de aquecimento fornecido ao reebulidor, \dot{q}_v , o de refluxo, $Rflx$, e a pressão à qual decorre a destilação, p_R .

Para o controlo do caudal da utilidade quente encontra-se instalada uma válvula proporcional modular (Figura 16) projetada para trabalhar em modo automático ou semiautomático, dependendo da instrução dada pelo operador no programa de supervisão. No modo automático a abertura da válvula deveria ser regulada de forma autónoma consoante a diferença entre a temperatura dentro do ebulidor e o *setpoint* introduzido pelo operador. Por sua vez, quando fosse implementado o modo semiautomático, o operador definiria a percentagem de abertura da válvula, que à partida seria proporcional ao caudal de vapor debitado. No entanto, a válvula não se encontra a funcionar corretamente, porque uma vez definido o *setpoint*, a temperatura dentro do ebulidor sofre grandes oscilações causadas pela constante variação do caudal de vapor (por paragens e arranques frequentes). Já no modo semiautomático é colocado o valor mínimo permitido pelo sistema (0.1%) e o caudal debitado não evidencia diferenças significativas comparando com quando é de 50% ou até superior. Ao que tudo indica poderá existir um mau ajuste dos parâmetros PID do controlador que deverão ser revistos com base no comportamento do processo, visando a sua melhoria. Além disso a válvula não possui um posicionador feedback (Figura 17 – II) ao contrário das restantes válvulas de vapor que alimentam o ebulidor 1 e 2 (Figura 17 – I), o que contribuiria para a sua optimização. A função do posicionador é comparar o sinal de saída do controlador com a posição da haste da válvula. Se a haste não se encontra onde é prevista pelo controlador, o posicionador soma ou subtrai ar do atuador da válvula, até ser obtida a posição correta. Há assim um elo mecânico através do qual o posicionador deteta a posição da válvula e monitoriza o sinal que vai para o atuador.



I

II

Figura 16 – Válvula de vapor proporcional com posicionador (ebulidores 1 e 2 - Figura 1); II – Válvula de vapor sem posicionador (fracionamento)

Posto isto, o caudal de vapor é controlado pela manipulação da válvula manual (Figura 17) que antecede a válvula proporcional (toda aberta), recorrendo a três marcações na válvula realizadas pelos próprios operadores. A abertura da mesma passa normalmente por três posições intermédias que são ajustadas consoante o solvente *sujo* a regenerar.



I

II

Figura 17 – I-Válvula manual de vapor e válvula proporcional de vapor; II- Válvula manual

A razão de refluxo é manipulada por intermédio de uma válvula pneumática de três vias onde o operador indica, sob a forma de percentagem, qual a quantidade de destilado que pretende reenviar à coluna. Ao ser assegurado este refluxo, promove-se uma separação mais extensa, aumentando a eficiência da destilação.

A variação da razão de refluxo é feita em função da temperatura T_4 que é o principal parâmetro controlado durante todo o processo. A partir desta informação é possível ter uma ideia da concentração do destilado, ou seja, se a temperatura neste ponto for próxima da temperatura de ebulição do componente que se pretende recuperar, a destilação decorre com sucesso. Se, por outro lado, existirem desvios significativos entre a temperatura T_4 e essa, o operador aumenta o refluxo de forma a diminuir a temperatura no topo e evitar a contaminação do destilado. Se a temperatura se

encontrar abaixo do ponto de ebulição, o refluxo é reduzido. Esta não é a melhor metodologia para a destilação/refinação de solventes, mas até então era a abordagem utilizada na **EGEO Solventes, SA**.

A pressão é uma das condições operatórias mais importantes devido ao impacto que tem na economia do processo. Sempre que possível, a destilação deve efetuar-se, obviamente, à pressão atmosférica: é mais económica e a espessura das paredes dos equipamentos é inferior.

De mencionar que a pressão à qual se efetua uma destilação refere-se, em geral, ao condensador. Ao longo da coluna existe um perfil de pressões decrescente da base para o topo, resultante de perdas de carga. Assim, na base, a pressão é a do condensador somada às quedas de pressão em cada prato ou queda de pressão através do enchimento.

IV.3 -Diagnóstico preliminar – Problemas detetados/Resolução

Durante a análise do programa de supervisão e equipamentos de controlo associados ao processo foram realizadas algumas intervenções por forma a otimizar o funcionamento da coluna e garantir uma correta leitura de valores.

- **Caudalímetros de refluxo e destilado:** Os caudalímetros mostravam caudais negativos ou muito próximos de zero nos seus visores. Sendo impossível tais leituras contactou-se a empresa responsável pela instalação dos equipamentos que procedeu à correção da anomalia detetada.

- **Válvula de três vias:** Nesta válvula do refluxo (Figura 18 – I) o operador define a percentagem de destilado que pretende ver retornar à coluna. Durante a sua manipulação e com os caudalímetros já corrigidos, eram registadas leituras de caudal incoerentes com os valores de percentagem de refluxo introduzidos no programa de supervisão. Como tal, procedeu-se a uma série de testes à válvula, onde foram digitados valores no programa e ao mesmo tempo observados os movimentos do veio da mesma (Figura 18 – II). Concluiu-se que a válvula se encontrava a funcionar corretamente aquando da redução do refluxo, mas erradamente quando se pretendia o seu aumento, pois o veio apresentava um movimento tardio e lento.



I

II

Figura 18 – I – Válvula de refluxo/três vias; II – Veio da válvula de refluxo

Posto isto e sendo a válvula de três vias regulada por ar comprimido, a análise seguinte consistiu em verificar a chegada de ar aos orifícios de entrada da mesma utilizando um barómetro como indicador. Descobriu-se que a disponibilidade de ar no tubo responsável pela abertura da válvula não apresentava pressão suficiente para que a válvula atuasse rapidamente. Como tal, procedeu-se à averiguação da integridade da tubagem de ar comprimido desde a válvula até à sala de controlo. Foi verificado não existir qualquer fuga de ar. Visto isto, os principais envolvidos na resolução deste problema (o responsável de manutenção e o chefe de produção) identificaram o conversor IPC (*Intensity Pressure Converter*) como origem mais provável para a ausência de pressão de ar na tubagem. A função do conversor é regular o fluxo de ar proporcionalmente ao sinal elétrico enviado em função da percentagem de refluxo introduzida no programa de supervisão. Contudo, faltava identificar o conversor correto dos conversores presentes no quadro técnico. Para tal, utilizou-se um multímetro (Figura 19 – II) para medir a intensidade da corrente elétrica em função da percentagem de refluxo. Quer isto dizer que se a válvula se encontrasse aberta na sua totalidade (100%) a intensidade da corrente seria de 20 mA, por outro lado quando se encontrasse fechada (0%) a intensidade seria de 4 mA. Durante este processo além de detetados dois conversores, um para abertura e outro para o fecho da válvula, foi observado que o conversor responsável pela abertura não apresentava a intensidade de corrente elétrica esperada para aumentos de refluxo ou até mesmo para a abertura total da válvula. Desta forma, avançou-se para a substituição do conversor e novo teste à válvula de onde se observaram relativas melhorias no tempo de resposta do veio.

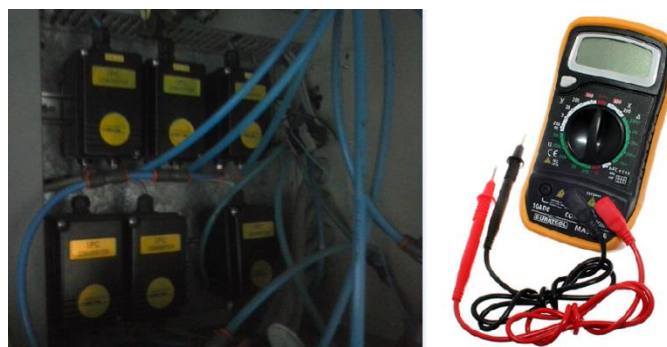


Figura 19 – I-Conversores IPC; II – Multímetro

- **Sensor de temperatura:** A proteção do sensor de temperatura (Figura 20) do reebulidor rompeu-se e o solvente ao entrar em contacto com a parte eletrónica danificou-a, impossibilitando a leitura de temperaturas.



Figura 20 – I – Sensor de temperatura completo; II – Sensor temperatura desmontado

Para esta ocorrência, a solução passou pela substituição completa do sensor e soldagem de uma proteção extra em inox no interior do ebulidor para evitar futuros problemas. Este acréscimo implicaria a existência de um espaço livre entre a proteção em inox e a proteção do próprio sensor, comprometendo a correta leitura de temperaturas no reebulidor. Para amortizar este erro foi adicionado óleo hidráulico no interior deste espaço livre. Para uma melhor compreensão da alteração realizada é recomendável a visualização da Figura 21.

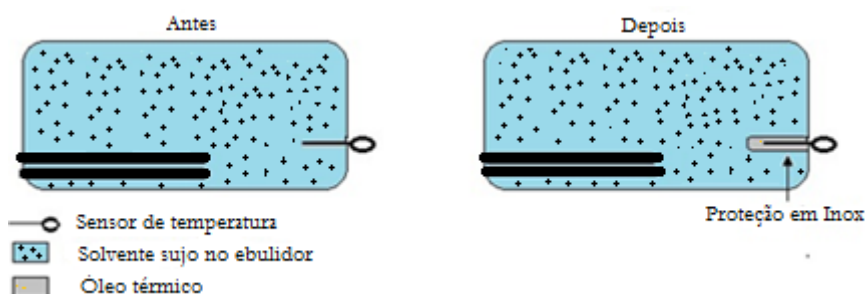


Figura 21-Alteração do sensor de temperatura do ebulidor

- **Nível do DC:** Do anterior estudo à coluna, recomendou-se a monitorização do nível de líquido no ebulidor, tanque pulmão e DC's. Nos dois primeiros foram instaladas sondas de nível e no último foi sugerido uma graduação interior de cada um dos depósitos devido à facilidade de visualização do nível por intermédio de uma janela de observação situada no topo. Como na parte externa destes reservatórios se encontravam duas torneiras, uma na base e outra no topo, foi preferido uni-las com uma mangueira transparente, a partir da qual a leitura é facilmente monitorizada (Figura 22), já que a altura de líquido visível no tubo é representativa do nível de líquido no interior do tanque.



Figura 22 - Leitura do nível de líquido no DC

Capítulo V - Operação e simulação da coluna de enchimento

Neste capítulo é descrita toda a execução laboratorial e posterior trabalho computacional realizado para que a modelação e simulação da coluna de enchimento fosse alcançada com sucesso.

Numa primeira fase foram registados históricos de composição e temperatura para dois ensaios que utilizaram um “Ecosolve Met” como solvente *syjo*, um solvente essencialmente rico em metanol com alguma percentagem de água. Os dois ensaios consistiram em fracionar o solvente de duas formas distintas - uma primeira em que o refluxo foi manipulado constantemente ao longo da operação e uma segunda em que o refluxo se manteve constante durante todo o processo.

A fase seguinte envolveu a simulação de ambos os ensaios no bloco *BatchSep*[®] do Aspen Plus[®] de forma a validar o bloco configurado. Para tal, foram utilizados, como parâmetros de entrada dados experimentais obtidos dos seus fracionamentos.

Apurada a validade dos resultados teóricos face aos experimentais procedeu-se a um terceiro ensaio numérico que residiu na simulação para um solvente com características muito diferentes do solvente até aqui utilizado, o “Ecolve 07C”. Seguindo-se a sua destilação experimental, aplicando as mesmas condições operatórias da simulação (pressão, caudal de vapor e refluxo).

V.1 -Descrição do equipamento analítico

A **EGEO Solventes, S.A.** possui um laboratório interno no qual foram analisadas todas as amostras recolhidas no ebulidor e DC por forma a serem traçados perfis de composição ao longo do tempo.

Para a análise das amostras recorreu-se a cromatografia gasosa ou GC (*Gas Chromatography*) apresentado esquematicamente na Figura 23. O método consiste primeiramente na introdução de 0,1 µL de amostra numa porta de aquecimento com recurso a uma seringa. No local da injeção, situado na parte superior do forno, a amostra líquida é vaporizada gradualmente (max:180°C) e por meio de um gás de arrasto inerte (neste caso o hidrogénio) é enviada para a coluna capilar de metal com 30 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro.

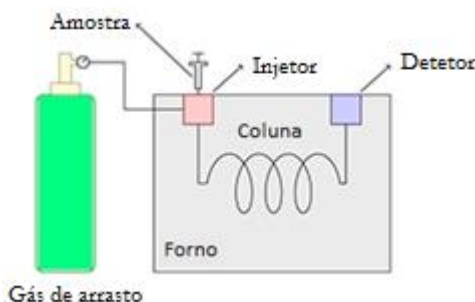


Figura 23 – Esquema simplificado de um cromatografo em fase gasosa

A coluna capilar é o coração do GC e contém no seu interior uma fase estacionária com 0,52 µm de espessura. Esta fase é um líquido altamente viscoso fixado nas paredes da coluna cuja função é promover a separação entre os constituintes da amostra. O período de tempo que as diferentes moléculas demoram a percorrer toda a coluna, designado de tempo de retenção, é o parâmetro qualitativo utilizado para identificar o componente da amostra. Este parâmetro depende da maior ou menor afinidade do soluto com a fase estacionária para além do ponto de ebulição de cada componente. Desta forma, as moléculas que têm uma maior interação com a fase estacionária são retidas por mais tempo e, portanto, separadas daquelas de menor interação. À medida que os componentes eluem na coluna, chegam ao final desta e atravessam o detetor de ionização de chama FID (*Flame Ionization Detector*) onde se produz uma combustão que permite identificar e quantificar os componentes pelos “picos” cromatográficos gerados no sistema de aquisição e análise de resultados, de nome Peaksimple (12).

O Peaksimple é um sistema computacional que recorre a vários métodos matemáticos para determinar as áreas dos picos, altura, largura e tempos de retenção, sendo o tempo de retenção o único parâmetro qualitativo, como já referido. Com o FID é possível fazer uma leitura rápida e precisa da concentração total de hidrocarbonetos para níveis tão baixos como ppb (partes por bilião). Os resultados obtidos são assim exibidos sob a forma gráfica num cromatograma (Anexo B – Cromatograma (Exemplar)). No eixo das ordenadas é expressa a intensidade e no eixo das abcissas o tempo.

O GC utilizado nas instalações da empresa (Figura 24 – I) possui um *autosampler* capaz de analisar 10 amostras onde são injetadas quantidades iguais de amostra. Este equipamento é capaz de separar hidrocarbonetos superiores a C40 devido à elevada eficiência da coluna capilar de 30 metros. É de referir que esta técnica só é aplicável para misturas cujos constituintes tenham pontos de ebulição inferiores a 180°C e sejam termicamente estáveis (13).

A percentagem (em massa) de água presente em cada uma das amostras foi determinada em separado, uma vez que não é quantificada por GC. Para o efeito, recorreu-se a um equipamento de Karl Fischer (Figura 24-II).



I

II

Figura 24 – I – Equipamento de GC-MS da SRI Instruments II – Equipamento de Karl Fisher. Equipamentos utilizados na análise das amostras recolhidas na coluna do fracionamento da EGEO Solventes, S.A.

V.2 -Recolha de dados

O planeamento da parte experimental na coluna de fracionamento consistiu, inicialmente, na identificação do tipo de solvente com o qual fosse mais útil trabalhar. Isto é, interessava um solvente com as características aconselhadas, ser o mais próximo de uma mistura binária suficientemente diluída no componente mais volátil (1).

A disponibilidade do solvente e os interesses da empresa foram outros fatores em linha de conta. Neste sentido, interessava um solvente que não oferecesse grandes problemas de fracionamento, no qual não existisse uma elevada percentagem de água (eventual formação de azeótropos) e que o número de componentes não fosse demasiado elevado. Apontadas estas restrições, foi disponibilizado pela **EGEO Solventes, S.A.** um “Ecosolve Met” que cumpria as características requeridas. Trata-se de um solvente principalmente constituído por metanol, contaminado essencialmente com água e álcool isopropílico (IPA).

Para os dois ensaios, ambos com um “Ecosolve Met”, foram fracionados os solventes cuja composição inicial é descrita pela Tabela 1 e recolhidos dados experimentais de todas as variáveis da coluna durante a operação (Figura 15, página 21), consultar Tabelas 2 e 3.

Tabela 1 – Composição inicial dos solventes a fracionar no 1º e 2º ensaios medida por GC

Componente	1º Ensaio (m/m)	2º Ensaio (m/m)
Acetato de metilo	1,46	0,00
Acetona	0,00	0,56
Álcool isopropílico (IPA)	1,90	2,08
Benzina (n-pentano)	0,75	0,27
C9tipo1	0,08	0,00
Etanol	3,74	0,00
H ₂ O	11,96	9,11
Metanol	78,07	86,50
Metil isobutil cetona (MIBK)	0,31	0,22
Tetrahidrofurano (THF)	0,10	0,00
Tolueno	1,04	0,88
Xileno (o-xileno)	0,59	0,38

Para a recolha de dados experimentais os dois ensaios foram iniciados em condições de refluxo total até se atingir o estado estacionário (pontos 1-4 da Tabela 2 e 1-3 da Tabela 3). A percentagem de refluxo (*Rflx*), que se encontra destacada a sombreado, é assim a principal variável manipulada do sistema. Embora o caudal de vapor (\dot{q}_v) também tenha sido alvo de alguma adulteração, esta variável foi manipulada apenas no início do fracionamento por forma a acelerar o aquecimento inicial do reebulidor.

Como referido na introdução ao capítulo, a diferença entre os dois ensaios reside na composição inicial do solvente utilizado e na manipulação da válvula de refluxo. No 1º ensaio foi variada a razão de refluxo ao longo do tempo e em função de T_4 , enquanto no 2º ensaio o refluxo foi mantido constante praticamente durante toda a destilação. É dito praticamente, porque ao fim de 5 h 14 min de operação a coluna foi colocada novamente em refluxo total (pontos 13-14 da Tabela 3). A finalidade desta intervenção foi distinguir uma primeira fase em que o destilado recolhido é pobre em metanol de uma segunda fase de refinação do mesmo. Nesta altura, a pureza do metanol teve tendência a aproximar-se de valores muito próximos de 100% em que a temperatura T_4 indicava um valor próximo do ponto de ebulição do metanol, 64,7 °C.

Tabela 2- Dados experimentais do 1º ensaio realizado com um Ecosolve Met onde o refluxo foi manipulado ao longo do fracionamento

#	t (h: min)	$Rflx$ (%)	\dot{q}_v (kg/h)	h_{LR} (mm)	p_R (mbar g)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	T_4 (°C)	L_R (kg/h)	Q_L (kg/m³)	D (kg/h)	ρ_D (kg/m³)	T_5 (°C)	T_6 (°C)	h_{DC} (cm)
1	00:00	100	498	537	980	52,5	45,0	21,2	15,7	0	0	0	0	12,4	23,7	0
2	00:12	100	496	586	995	66,7	65,9	20,6	16,4	0	0	0	0	12,4	23,7	0
3	00:22	100	527	632	101	68,2	66,4	64,7	62,0	764	0,8159	0	0	12,4	24,3	0
4	00:33	100	146	566	988	67,9	64,3	63,7	57,9	354	0,8349	0	0	12,2	25,9	0
5	01:00	80	145	559	985	67,9	65,4	63,7	61,2	310	0,8224	64	0,8387	13,4	25,4	5
6	01:33	80	141	549	985	68,1	65,6	63,7	62,1	310	0,8168	51	0,8299	13,4	24,1	11
7	02:07	80	141	532	984	68,1	65,7	64,0	63,4	203	0,8022	73	0,8103	15,2	22,4	22
8	02:41	60	147	514	985	68,2	66,4	63,9	63,7	212	0,7971	146	0,8018	15,3	19,7	37
9	03:04	60	137	497	985	68,2	66,6	63,8	63,7	122	0,7964	178	0,7999	15,2	17,6	45
10	03:25	70	151	471	985	68,4	66,7	64,2	64,0	190	0,7951	134	0,8003	14,5	16,4	63
11	04:08	70	152	462	985	68,4	65,5	63,8	63,6	290	0,7997	24	0,8021	13,3	15,8	64
12	04:28	20	148	460	986	68,4	66,3	63,9	63,7	215	0,7969	122	0,8025	14,9	15,6	70
13	05:08	70	127	432	985	68,5	66,5	64,2	63,9	161	0,7908	134	0,7949	16,2	18,8	91
14	05:44	70	147	408	985	68,7	67,0	64,2	64,0	190	0,7895	142	0,7964	16,0	20,3	110
15	06:32	50	140	390	984	68,7	66,5	64,1	63,8	171	0,7892	146	0,7954	15,6	21,2	125
16	07:15	50	139	352	985	68,8	67,6	65,7	64,4	112	0,7866	239	0,7930	18,3	24,6	157
17	08:06	64	138	308	985	69,0	67,6	65,3	64,4	134	0,7847	186	0,7924	18,8	27,5	194
18	09:07	80	153	248	985	69,3	68,0	66,2	64,7	310	0,7910	20	0,8021	16,0	23,4	237

t – Tempo

$Rflx$ – Refluxo teórico digitado no programa de supervisão

\dot{q}_v – Caudal mássico de vapor

h_{LR} – Nível de líquido no reebulidor

p_R – Pressão no reebulidor

T_1 – Temperatura no reebulidor

T_2 – Temperatura na base da coluna de enchimento

T_3 – Temperatura na zona intermédia da coluna de enchimento

T_3 – Temperatura na zona intermédia da coluna de enchimento

T_4 – Temperatura no topo da coluna de enchimento

L_R – Caudal mássico do refluxo obtido de C1

ρ_L – Densidade do refluxo

D – Caudal mássico do destilado obtido de C2

ρ_D – Densidade do destilado

T_5 – Temperatura de entrada do fluido de arrefecimento

T_6 – Temperatura do destilado

h_{DC} – Nível de líquido no DC

Tabela 3- Dados experimentais do 2º ensaio realizado com um Ecosolve Met onde o refluxo foi mantido constante ao longo do fracionamento

#	t (h: min)	Rflx (%)	\dot{q}_v (kg/h)	h_{LR} (mm)	p_R (mbar g)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	T_4 (°C)	L_R (kg/h)	Q_L (kg/m³)	D (kg/h)	ρ_D (kg/m³)	T_5 (°C)	T_6 (°C)	h_{DC} (cm)
1	00:00	100	198	691	980	25,9	-	-	-	-	-	-	-	7,9	6,8	0
2	00:28	100	194	716	980	39,7	-	-	-	-	-	-	-	7,9	6,8	0
3	00:51	100	180	740	980	60,7	56,0	38,6	33,0	9	0,8361	-	-	7,8	7,4	0
4	01:08	100	164	729	1022	66,7	65,1	64,5	62,4	76	0,7934	-	-	9,1	7,9	0
5	01:30	100	97	702	1074	68,4	66,9	62,5	65,4	400	0,8699	-	-	-	45	0
6	02:28	100	214	706	991	66,9	64,2	63,0	56,7	602	0,8699	-	-	9,9	8,2	0
7	02:29	70	214	706	991	66,9	64,2	63,0	56,7	589	0,9313	84	1,0062	11,4	8,2	0
8	03:03	70	217	698	990	67,3	64,5	62,9	55,9	609	0,8742	41	1,0382	12,4	9,4	1
9	03:37	70	211	671	990	67,4	64,8	63,2	58,3	518	0,8579	64	1,0057	13,4	11,1	4
10	04:10	70	197	671	989	67,5	65,2	63,7	62,9	264	0,8115	171	0,8841	13,3	11,3	7
11	04:31	70	202	648	990	67,8	65,6	63,8	63,5	310	0,8148	146	0,8297	13,2	13,7	18
12	05:05	70	300	607	989	67,8	65,6	63,8	63,6	269	0,8122	178	0,8156	13,3	11,9	30
13	05:14	100	287	598	988	67,8	65,7	63,7	63,6	320	0,8116	-	-	13,6	15,2	51
14	05:57	100	178	598	990	67,9	65,2	64,1	63,3	486	0,8116	-	-	13,6	19,0	53
15	06:03	70	287	595	989	68,1	65,2	63,9	63,5	228	0,8301	140	0,83,96	13,8	13,0	56
16	06:27	70	205	572	989	68,1	66,3	64,1	64,0	310	0,7997	138	0,8051	13,8	19,0	69
17	07:48	70	206	523	989	68,2	66	64,1	64,0	225	0,7955	146	0,8005	13,8	16,7	98
18	08:48	70	191	480	989	68,4	66,2	64,1	64,0	303	0,7903	149	0,7995	13,8	16,7	125
19	09:48	70	208	435	989	68,7	66,6	64,1	64,0	327	0,7922	159	0,7989	13,8	16,7	152
20	10:48	70	203	390	989	68,7	66,7	64,1	64,1	310	0,7952	161	0,8004	13,8	16,7	195
21	11:48	70	216	344	989	69	66,6	64,2	64,1	237	0,7916	154	0,8014	13,8	16,7	-
22	12:48	70	205	307	989	69,2	66,6	64,2	64,0	264	0,7931	149	0,7999	13,8	16,7	-
23	13:48	70	186	256	989	69,5	66,7	64,2	64,1	281	0,7040	161	0,7982	13,8	16,7	-
24	14:48	70	207	191	989	69,6	67,0	64,1	64,1	200	0,7987	166	0,8018	13,8	16,7	-

Na Tabela 3, pode ser observada uma significativa variação da pressão no reebulidor (p_R) durante a segunda hora de destilação, que obrigou à paragem imediata da operação através do corte de vapor alimentado ao processo. Este aumento foi consequência da ausência de água no condensador que conduziu também a repercussões em T_1 , T_4 , T_5 e T_6 no mesmo instante (a sombreado na Tabela 3). A ausência do fluido de arrefecimento no condensador resultou da entrada de ar na bomba (centrífuga de turbina aberta) responsável pelo envio de água para o processo devido à deterioração do vedante no filtro. A identificação do problema fez-se devido ao barulho emitido pela bomba, causado pela presença de ar no seu interior, indicador de cavitação. Desta forma, o vedante foi substituído e a bomba ferrada por forma a ser restabelecida a água ao processo.

O processo de ferrar a bomba consiste em retirar o ar que se encontra no seu corpo e no tubo de sucção (Figura 25), mediante o recurso a um sistema de ferra que funciona manualmente. Uma vez ferrada a bomba, esta passa a aspirar a água e a cumprir a sua função com normalidade.

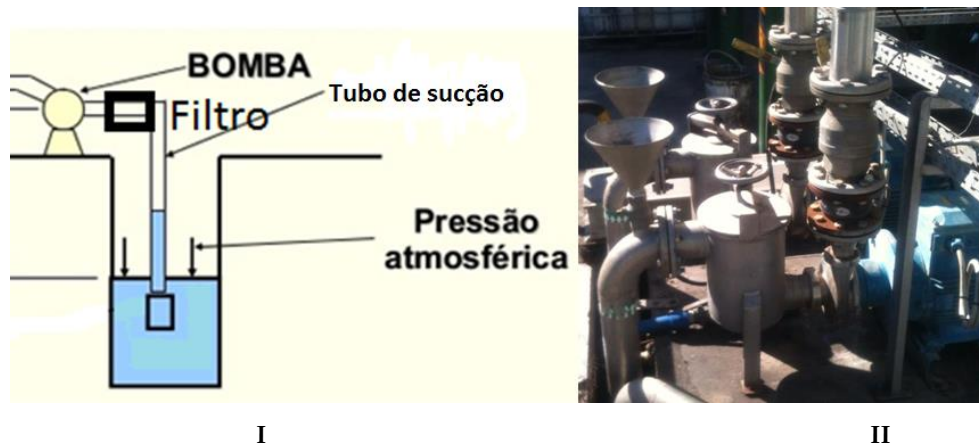


Figura 25 – I-Esquema de funcionamento de uma bomba de água em aspiração; II – Bomba centrífuga de turbina aberta.

V.3 -Tratamento de dados

Depois de realizados os dois ensaios e adquirido o máximo de informação dos mesmos, os dados recolhidos foram posteriormente tratados de modo a obter as variáveis apresentadas nas Tabelas 4 e 5. Os seus resultados foram posteriormente utilizados no *software* escolhido para a simulação ou então para validar os resultados desta. Nos pontos seguintes é descrito o tratamento realizado para cada uma das variáveis das tabelas referidas.

Tabela 4 – Tratamento dos dados experimentais do 1º Ensaio (Tabela 2)

#	t (h)	t_{RP} (h)	V_{LR} (dm ³)	$R_{Teórico}$	R_{Exp}	V_{DC} (dm ³)	Holdup (dm ³)
1	0,00	-	3789	-	-	0	-
2	0,20	-	3957	-	-	0	-
3	0,37	-	4111	-	-	0	-
4	0,55	-	3889	-	-	0	-
5	1,00	0,45	3865	4,00	5,0	22	2
6	1,55	1,00	3830	4,00	6,0	48	10
7	2,12	1,57	3771	4,00	3,0	97	21
8	2,68	2,13	3708	1,50	1,0	163	18
9	3,07	2,52	3648	1,50	1,0	198	44
10	3,42	2,87	3554	2,33	1,0	277	58
11	4,13	3,58	3521	2,33	12,0	281	86
12	4,47	3,92	3514	0,25	2,0	308	67
13	5,13	4,58	3411	2,33	1,0	400	78
14	5,73	5,18	3322	2,33	1,0	483	83
15	6,53	5,98	3254	1,00	1,0	549	85
16	7,25	6,70	3109	1,00	0,5	690	90
17	8,10	7,55	2937	1,78	1,0	853	99
18	9,12	8,57	2697	4,00	16,0	1042	150

t_{RP} – Tempo a refluxo parcial

V_{LR} – Volume de líquido no reebulidor

$R_{Teórico}$ – Razão de refluxo teórico

R_{Exp} – Razão de refluxo experimental

V_{DC} – Volume de líquido no depósito de condensados

Tabela 5 - Tratamento dos dados experimentais do 2º Ensaio (Tabela 3)

#	t (h)	t_{RP} (h)	V_{LR} (dm ³)	$R_{Teórico}$	R_{Exp}	V_{DC} (dm ³)	<i>Holdup</i> (dm ³)
1	0,00	-	4048	-	-	0	-
2	0,47	-	4120	-	-	0	-
3	0,85	-	4189	-	-	0	-
4	1,13	-	4158	-	-	0	-
5	1,50	-	4080	-	-	0	78
6	2,47	-	4091	-	-	0	66
7	2,48	0,00	4091	2,33	7	0	66
8	3,05	0,57	4068	2,33	15	4	85
9	3,62	1,13	3988	2,33	8	18	152
10	4,17	1,68	3988	2,33	2	31	139
11	4,52	2,03	3919	2,33	2	79	159
12	5,08	2,60	3794	2,33	2	132	232
13	5,23	2,75	3766	-	-	224	168
14	5,95	3,47	3766	-	-	233	159
15	6,05	3,57	3756	2,33	2	246	155
16	6,45	3,97	3684	2,33	2	303	171
17	7,80	5,32	3526	2,33	2	431	201
18	8,80	6,32	3383	2,33	2	549	225
19	9,80	7,32	3230	2,33	2	668	260
20	10,80	8,32	3073	2,33	2	857	228
21	11,80	9,32	2908	2,33	2	-	-
22	12,80	10,32	2772	2,33	2	-	-
23	13,80	11,32	2580	2,33	2	-	-
24	14,80	12,32	2329	2,33	1	-	-

V.3.1 - Retenção (*Holdup*)

Numa coluna de enchimento, a transferência de massa ocorre entre o líquido e o vapor ou gás ao longo de toda a coluna. A eficiência deste processo depende de diversos fatores, dos quais os mais importantes são a carga da coluna e a distribuição do líquido. Nestas colunas, o líquido circula por gravidade e forma um filme que cobre as peças sólidas do enchimento e o vapor ascende pelos interstícios. A quantidade de líquido presente num determinado momento dentro da coluna é designada por retenção (*holdup*) total. À medida que o líquido se começa a acumular e a carregar o leito, substituindo o *holdup* de vapor, começa a existir um aumento acentuado na queda de pressão do leito. Um *holdup* elevado pode conduzir a uma inundação (*fouling*) da coluna, impedindo a sua operação com a queda de pressão a aumentar abruptamente.

Um *holdup* razoável é assim fundamental para que ocorra uma boa transferência de massa e, consequentemente, uma boa eficiência da operação, além de garantir uma convecção mais eficiente sobre a camada de líquido que cobre a superfície do enchimento. Para assegurar uma boa distribuição de líquido na coluna, o seu diâmetro deve ser pelo menos oito vezes a dimensão das peças de enchimento, que por sua vez devem ser do mesmo tamanho. Quanto maior o caudal de líquido e menor o tamanho do enchimento, mais significativos se tornam os *holdups*. Assim, é expectável que os *holdups* sejam máximos em condições de refluxo total (6).

Neste trabalho os *holdups* experimentais foram calculados pela diferença entre a carga inicial ($\cong 4000 \text{ dm}^3$) e o volume de líquido no reebulidor e no DC somados.

V.3.2 -Volume de líquido no reebulidor (V_{LR})

O V_{LR} é calculado em função do nível de líquido no reebulidor que é dado pela regressão obtida a partir dos dados da Tabela 6 medidos neste trabalho

Tabela 6 – Leitura do nível da sonda em função do volume de solvente presente no interior no ebulidor

h_{LR} (mm)	V_{LR} (dm^3)
3	1550
110	2000
229	2500
374	3000
512	3500
670	4000

Para a construção da Tabela 6 foi necessário, com o reebulidor vazio, adicionar solvente proveniente de contentores de 1000 litros com graduação externa até serem observados valores diferentes de zero na sonda instalada. Uma vez que esta possui um comprimento de 1,125 m, enquanto o diâmetro do reebulidor horizontal é de cerca de 1,5 m, a sua leitura só foi possível depois de introduzidos 1550 litros, correspondentes a 3 mm de líquido na sonda. As recolhas seguintes foram efetuadas após sucessivas adições de 500 litros até ser perfeito um total de 4000 litros. A regressão obtida é apresentada na Figura 26.

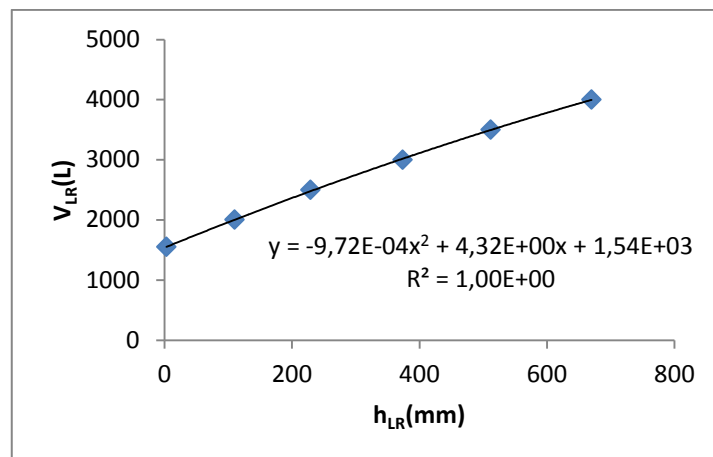


Figura 26 – Volume do reebulidor em função do nível líquido (Regressão)

Durante este trabalho a sonda instalada no reebulidor fazia somente referência ao nível de líquido que não tinha qualquer significado prático para os operadores. Atualmente, a regressão dada na Figura 26 foi introduzida no sistema de controlo por forma a transmitir informação rigorosa acerca do volume de solvente presente no reebulidor.

Desta forma, a carga inicial e supervisão do processo passou assim a deixar de ser controlada pelos visores laterais do equipamento. Estes que estão frequentemente bastante sujos e obrigam o operador a colocar-se em posições desconfortáveis, porque os visores se encontram ao nível do chão (ver Figura 27).

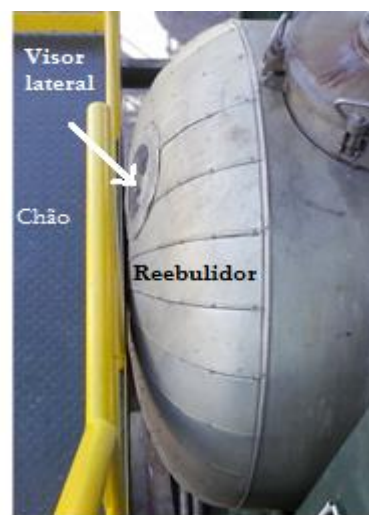


Figura 27 – Visor lateral do reebulidor da coluna de fracionamento

V.3.3 - Razão de refluxo teórica ($R_{Teórica}$) e experimental (R_{Exp})

A variação de refluxo não tem implicações na fração de vapor gerada no ebulidor, mas à medida que a percentagem de refluxo aumenta, a quantidade de líquido que retorna à coluna aumenta.

A razão de refluxo é um parâmetro de entrada do Aspen Plus® e corresponde à razão entre o caudal de refluxo recirculado à coluna (L_R) e o caudal de destilado (D). Para o cálculo de $R_{Teórico}$ é manipulada a Equação 1 através das Equações 2 e 3, de modo a obter a Equação 4, cuja variável dependente é a percentagem de refluxo manipulada na sala de controlo (Rflx).

Balço de massa à válvula de refluxo:

$$V = L_R + D \quad (1)$$

Tendo:

$$R_{Teórico} = \frac{L_R}{D} \quad (2)$$

$$Rflx = \frac{L_R}{V} \times 100 \quad (3)$$

Vem, por manipulação:

$$R_{Teórico}(Rflx) = \frac{Rflx}{100 - Rflx} \quad (4)$$

Recorrendo agora aos valores recolhidos dos caudalímetros C1 e C2, foi calculada a razão de refluxo experimental (R_{Exp}) por:

$$R_{Exp} = \frac{L_R}{D} \quad (5)$$

V.3.4 - Volume de destilado no DC (V_{DC})

A partir da informação da Tabela 7 foi calculado o V_{DC} que é função do nível de líquido observado experimentalmente (h_{DC}) (ver Figura 22, pag 28).

Tabela 7 – Características do DC

Características	Medidas
Perímetro (mm)	2350
Altura máxima (mm)	2000
Volume máximo (dm^3)	800

V.4 - Modelação e simulação no Aspen Plus® - Bloco BatchSep®

Na previsão de sistemas de destilação são necessariamente utilizadas equações de equilíbrio líquido-vapor. Para este caso de estudo, em que os ensaios foram realizados à pressão atmosférica, a lei básica do equilíbrio líquido-vapor é perfeitamente aplicável (Equação 6). Esta lei afirma que a pressão parcial de cada componente em solução (p_i) é dependente da pressão de vapor do componente puro (p_i^{sat}) e da fração molar do mesmo (x_i). O coeficiente de atividade (γ_i) pode ser interpretado como um fator corretivo para o comportamento de misturas não-ideais.

$$p_i = y_i p = x_i \gamma_i p_i^{sat} \quad (6)$$

Os coeficientes de atividade são obtidos usando dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor ou através de diversos modelos de soluções que originam correlações de coeficientes de

atividade. As correlações de Van Laar, Margules, Wilson, UNIQUAC e UNIFAC são frequentemente usadas para o cálculo dos coeficientes de atividade (14).

No Aspen Plus®, a simulação do processo é efetuada numa série de passos que envolvem a criação de um fluxograma, a especificação dos componentes químicos envolvidos e condições de funcionamento, além do modelo termodinâmico escolhido, que foi o UNIQUAC.

O modelo UNIQUAC (UNIversal-QUAsi Chemical) prevê o comportamento dos solventes utilizados nos ensaios através de estimativas das interações binárias intermoleculares dos compostos envolvidos. Este modelo justifica-se para misturas não-ideais multicomponente assim como outros modelos do Aspen Plus®. Porém, a versão atual utilizada do simulador (v7.3) tem disponíveis os parâmetros de interação binários experimentais para o modelo UNIQUAC indispensáveis para o cálculo dos coeficientes de atividade e propriedades derivadas.

O modelo UNIQUAC baseia-se nas Equações 7 e 8, onde o cálculo dos coeficientes de atividade é dependente da fração molar do líquido (x_i) e de parâmetros como a fração de volume molecular (Φ_i^*), a fração da superfície molecular (θ_i), a forma da molécula (\dot{q}_i) e de um parâmetro intermédio ($\tau_{j,i}$) que assenta na energia de interação entre misturas binárias.

$$\ln(\gamma_1) = \ln\left(\frac{\Phi_1}{x_1}\right) + \left(1 - \frac{\Phi_1}{x_1}\right) - 5q_1 \left[\ln\left(\frac{\Phi_1}{\theta_1}\right) + \left(1 - \frac{\Phi_1}{\theta_1}\right) \right] + q_1 \left[1 - \ln(\theta_1 + \theta_2\tau_{21}) - \frac{\theta_1}{\theta_1 + \theta_2\tau_{21}} + \frac{\theta_2\tau_{12}}{\theta_1\tau_{12} + \theta_2} \right] \quad (7)$$

$$\ln(\gamma_2) = \ln\left(\frac{\Phi_2}{x_2}\right) + \left(1 - \frac{\Phi_2}{x_2}\right) - 5q_2 \left[\ln\left(\frac{\Phi_2}{\theta_2}\right) + \left(1 - \frac{\Phi_2}{\theta_2}\right) \right] + q_2 \left[1 - \ln(\theta_1\tau_{12} + \theta_2) - \frac{\theta_1\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2\tau_{21}} + \frac{\theta_2}{\theta_1\tau_{12} + \theta_2} \right] \quad (8)$$

A modelação da coluna de enchimento da **EGEO Solventes, SA** no Aspen Plus® tem por base o fluxograma apresentado na Figura 28 que integra o bloco *BatchSep*®, uma corrente de alimentação *F* e duas correntes de saída, a do destilado *D* e do resíduo *W*. No entanto, o bloco *BatchSep*® requer uma série de parâmetros de entrada (*inputs*) previamente recolhidos dos subcapítulos anteriores para os dois fracionamentos realizados. Na Tabela 8 estão listados todos esses valores e a origem dos mesmos para ambos os ensaios.

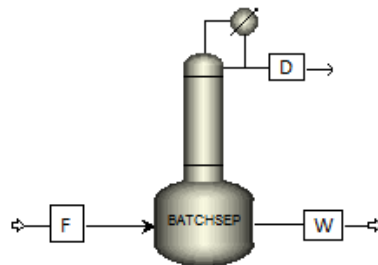


Figura 28 – Diagrama do processo no AspenPuls® recorrendo ao bloco *Batchsep*®

Tabela 8- Tabela de parâmetros de entrada (*inputs*) para o bloco *Batchsep*[®]

<i>Inputs</i>	Valores	Fonte
Orientação do reebulidor	Horizontal	EGEO
Dimensões do reebulidor	$D_R = 1,58m; V_R = 4,6m^3$	SolidWorks ^{®3}
A_{tc} de calor da serpentina	$21m^2$	(1)
Tipo de condensador	Total	EGEO
Perdas de calor (Pratos)	Adiabático	Pressuposto
Pressão do vapor	9,5 bar	EGEO
Especificações do enchimento:		
- Diâmetro	40 cm	EGEO
- Porosidade	0.94	Aspen Plus [®]
- Área específica	$2,05 cm^2/cm^3$	Aspen Plus [®]
Perda de carga (método de Leva):		
- Coeficientes	$C_2 = 3,3e^{-8}; C_3 = 0,0045$	(15)
<i>Packing Flooding</i> (Método de Eckert):		
- <i>Packing Factor</i>	157	Aspen Plus [®]
- <i>Foaming Factor</i>	1	Aspen Plus [®]
Ensaio 1		
N	8	Aspen Plus [®]
R	Variável	Tabela 4
\dot{q}_v	150kg/hr	Tabela 2
$HETP$	1,875 m	Aspen Plus [®]
Ensaio 2		
N	8	Aspen Plus [®]
R	2,33 (70%)	Tabela 5
\dot{q}_v	200kg/hr	Tabela 3
$HETP$	1,875 m	Aspen Plus [®]

EGEO – Informação recolhida nas instalações da empresa;

Aspen Plus[®] - Informação recolhida do simulador, sabendo que o enchimento é constituído por anéis de Pall metálicos de 1 in.

³ - Consultar ponto V.4.1

V.4.1 -Dimensões do reebulidor

As dimensões do reebulidor representam um importante parâmetro de entrada na simulação da coluna de fracionamento em Aspen Plus®. Dentro deste equipamento é monitorizado o nível de líquido ao longo da destilação bem como a sua temperatura e pressão. Todos estes parâmetros serão alvo de confrontações entre os dados obtidos experimentalmente e os resultados da simulação.

Inicialmente foram retiradas medidas aproximadas às dimensões do reebulidor e mais tarde utilizado o *software* SolidWorks® para criar um modelo 3D do mesmo. O SolidWorks® permite conhecer o volume do sólido criado, neste caso sendo o reebulidor desenhado como um sólido a que se retirou um cilindro representante do volume ocupado pela serpentina. Neste programa foram ajustadas e confirmadas todas as medidas do modelo por comparação do volume real de líquido medido (V_{LR}) com os vários cortes realizados no *software* ao nível da sonda, que correspondem ao volume líquido teórico ($V_{LReórico}$), consultar Tabela 9.

A Figura 29 – I pretende representar o posicionamento da atual sonda de nível instalada e a Figura 29 – II elucidar o leitor para a forma como os cortes foram realizados no modelo, fazendo variar X .

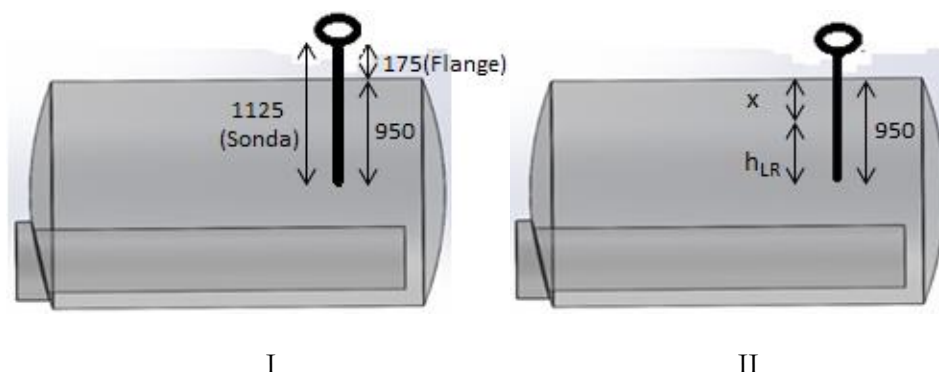


Figura 29 – I -Representação esquemática do reebulidor com a sonda de nível de 1125 mm. II-Representação esquemática do reebulidor utilizado na construção da Tabela 9.

A Tabela 9 mostra os dados de calibração do volume do tanque, para o qual o erro máximo atingido não é significativo, sendo a maior diferença de 52 litros.

Tabela 9 – Resultados do volume do reebulidor obtido a partir do modelo computacional teórico em relação ao volume experimental.

h_{LR} (mm)	X (mm)	$V_{LRteórico}$ (dm ³)	V_{LR} (dm ³)	Erro %
3 (Exemplo - Figura 30)	947	1551	1550	0,06
110	840	1978	2000	1,10
229	721	2459	2500	1,64
374	576	3033	3000	1,10
512	438	3548	3500	1,37
670	280	4070	4000	1,75
950 (Cheio - Figura 31)	0	4642	-	-

Para uma melhor interpretação da Tabela 9 é apresentada a Figura 30 que retrata o preenchimento da primeira linha da tabela a título de “exemplo”. As restantes figuras podem ser consultadas no Anexo C – Solidworks.

Após o ajuste do raio e comprimento do ebulidor, bem como da serpentina, pode-se afirmar que foram encontradas as dimensões corretas do reebulidor como mostra a Figura 31. Além disso foi calculada a capacidade teórica do reebulidor que, segundo o estudo, é de 4600 litros ao contrário dos 5000 litros que se supunha existir inicialmente.

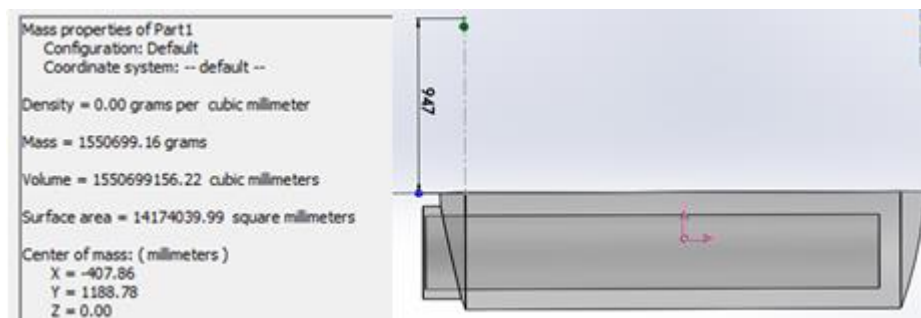


Figura 30 – $h_{LR}=3$ mm e $x=947$ mm (Exemplo)

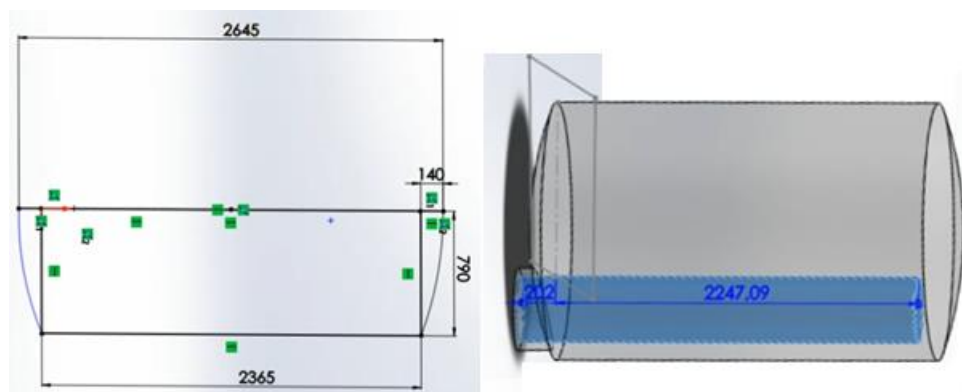


Figura 31 – Medidas finais do reebulidor da coluna de fracionamento em estudo (Ebulidor 3)

V.4.2 -Obtenção do número de andares e HETP

O número de andares de equilíbrio, N , é um dos principais *inputs* nas simulações computacionais e varia com a natureza das misturas, composições e condições de operação. Para além dos métodos rigorosos (que envolvem a resolução das equações dos balanços mássicos e energéticos e das equações de equilíbrio), existem métodos aproximados para o cálculo de colunas de destilação multicomponente. Estes métodos aproximados (como por exemplo o método de Winn Underwood Gilliland) são de utilização simples, sendo muito usados para um projeto preliminar e para estabelecer as relações entre os parâmetros de projeto, designadamente para a estimativa aproximada de N , HETP, razão de refluxo, localização do prato da alimentação e distribuição dos componentes pelas correntes de destilado e resíduo para destilações em contínuo.

Neste trabalho, uma vez que se está a simular uma coluna de destilação a funcionar em semi-descontínuo, o projeto (preliminar) com o método Winn Underwood Gilliland não é aplicável. Como tal, efetuaram-se uma série de simulações com a unidade RadFrac® do Aspen Plus® onde se variou o número de pratos e calculou a composição no topo a partir da composição no reebulidor. O valor de N resultante, correspondente à composição do topo pretendida, foi $N = 8$, para o qual $HETP = h_c/N = 1,875\text{ m}$. Estes valores são aproximações e, como tal, mais à frente será feito um estudo à influência do N para o 1º ensaio.

Para os resultados obtidos referidos anteriormente foram especificadas as condições de operação, configurações e parâmetros de convergência que têm em conta os dados experimentais e os objetivos da empresa na recuperação dos solventes envolvidos (Tabela 10).

Tabela 10 – *Inputs* do bloco RadFrac no Aspen Plus® para o 1º e 2º ensaios

<i>Inputs</i>	1º Ensaio		2º Ensaio	
	Valores	Fonte	Valores	Fonte
p_R (bar)	2	Tabela 2	2	Tabela 3
T_R (°C)	68	Tabela 2	68	Tabela 3
$x_{Methanol}(m/m)$	0,78	Tabela 1	0,87	Tabela 1
$x_{H_2O}(m/m)$	0,22	Tabela 1	0,13	Tabela 1
Pressão no condensador (bar)	1,01325	s/Vácuo	1,01325	s/Vácuo
R	2,33 (70%)	Tabela 4	2,33 (70%)	Tabela 5
Componente leve	Metanol	-	Metanol	-
Concentração pretendida	0,97	EGEO	0,97	EGEO
h_c (m)	15	EGEO	15	EGEO

EGEO – Informação recolhida nas instalações da empresa

V.5 -Análise de resultados com o “Ecosolve Met”

Preenchidos todos os parâmetros do bloco *BatchSep*[®] no subcapítulo V.4 -, foi definida a composição da corrente de alimentação para os dois ensaios de acordo com a Tabela 11.

Visto que na base de dados do *software* utilizado não há referências ao componente benzina, existiu a necessidade de estudar uma alternativa a este. Sendo este componente maioritariamente constituído por hidrocarbonetos, geralmente alifáticos e de baixo peso molecular, foi escolhido o n-pentano como alternativa. O mesmo aconteceu com o xileno, que foi substituído pelo o-xileno por ser o mais abundante dos isómeros.

Tabela 11 -Caraterização da corrente de alimentação do 1º e 2º ensaios do bloco *Batchsep*[®] do Aspen Plus[®]. Esta caracterização precede aos resultados da cromatografia gasosa realizada aos solventes escolhidos para ambos os ensaios (Consultar Tabela 1, página 31).

Componente	1º ensaio	2º ensaio
Acetato de metilo	1,46	0,00
Acetona	0,00	0,56
Benzina (N-pentano)	0,75	0,27
C9tipo1	*	0,00
Etanol	3,74	0,00
H ₂ O	11,96	9,11
IPA	1,90	2,08
Metanol	78,15	86,50
MIBK	0,31	0,22
THF	0,10	0,00
Tolueno	1,04	0,88
Xileno (O-xileno)	0,59	0,38

*- Desprezado

Da simulação dos dois ensaios foram gerados perfis teóricos de temperatura no primeiro prato e composição do destilado no DC e ebulidor ao longo do tempo e avaliados os seus andamentos face aos dados experimentais obtidos. Para isso, calcularam-se os erros médios absolutos (*AARD – Average Absolute Relative Deviation*) pelas equações seguintes:

$$AARD = \sum_{i=1}^{NDP} \left| \frac{x_{i,Exp} - x_{i,Teórico}}{x_{i,exp}} \right| \times 100 \quad (9)$$

$$AARD = \sum_{i=1}^{NDP} \left| \frac{T_{i,Exp} - T_{i,Teórico}}{T_{i,Exp}} \right| \times 100 \quad (10)$$

Nas simulações foi utilizada a $R_{teórica}$ como variável manipulada seguindo-se R_{exp} para analisar a distribuição de caudal da válvula de 3 vias. Ou seja, se há concordância entre a ordem dada

no programa de supervisão (teórica) com a razão de caudal entre o caudalímetro $C1$ e $C2$ (experimental). Caso existam desvios associados é importante perceber qual o seu impacto nos perfis de temperatura e composição.

V.5.1 -1º Ensaio

No 1º ensaio a destilação teve como referência a temperatura no topo da coluna, T_4 . Esta variável dá uma indicação do componente em recuperação por comparação com as temperaturas de ebulição dos componentes presentes no solvente *sujo*. Uma vez que o ponto de ebulição do metanol é de 64,7°C, a manipulação do refluxo foi conduzida por forma a ser mantida esta temperatura. É de realçar uma vez mais que a operação foi iniciada em refluxo total, bem como em todas as simulações.

Pela análise das Figuras 32 e 33 observa-se uma boa aproximação dos dados teóricos. No entanto, segundo o simulador o estado estacionário é atingido aos 30°C, observável para $t_{RP} = 0$, enquanto na fábrica este apenas se sucedeu aos 57,9°C, também visível pela análise da Tabela 2 (Página 33). Esta diferença poderá dever-se ao facto de no simulador os compostos com pontos de ebulição próximos de 30°C, como é o caso do n-pentano, não se encontrarem na proporção exata ao que inicialmente foi carregado no ebulidor. Isto deve-se a alimentação do solvente ao ebulidor que foi efetuada logo após uma destilação prévia em que o ebulidor ainda se encontrava quente resultado daí uma possível vaporização dos componentes mais voláteis. Ainda assim, esta diferença não se mostra significativa, sendo possível observar uma destilação dos compostos referidos logo no início da simulação a refluxo parcial, após 20-30 min. Segue-se a destilação do metanol propriamente dita, fase em que a temperatura sobe para valores próximos dos 64°C, mantendo daí em diante um perfil de temperaturas semelhante ao experimental. Com a variação da razão de refluxo obteve-se uma concentração praticamente constante de destilado depois de 3 horas de operação ($x_{Metanol}$).

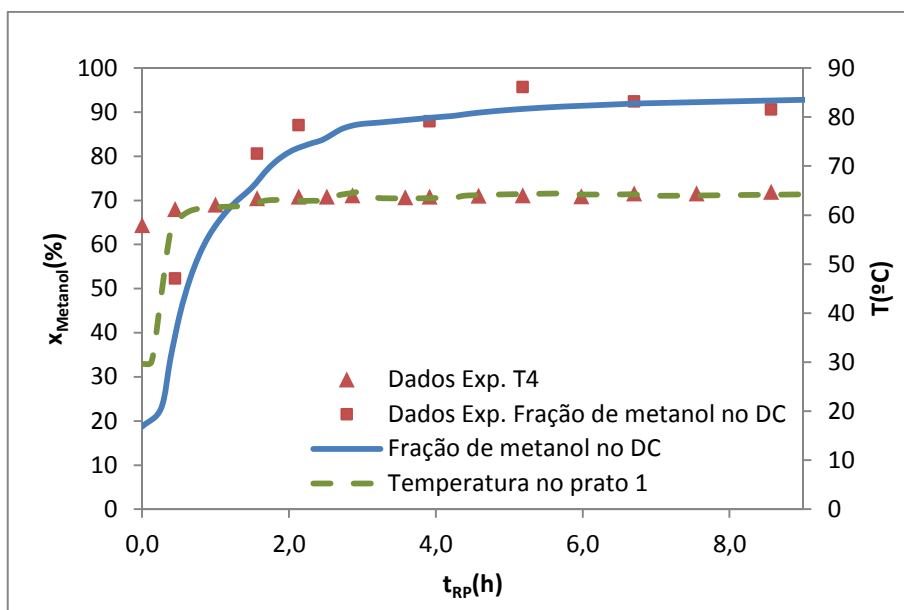


Figura 32 - Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da temperatura e da fração de metanol no topo da coluna ao longo do tempo a refluxo total (condição inicial) para o 1º ensaio. A razão de refluxo utilizada nas simulações foi o $R_{T\acute{e}orico}$, manipulado experimentalmente (**Tabela 4**).

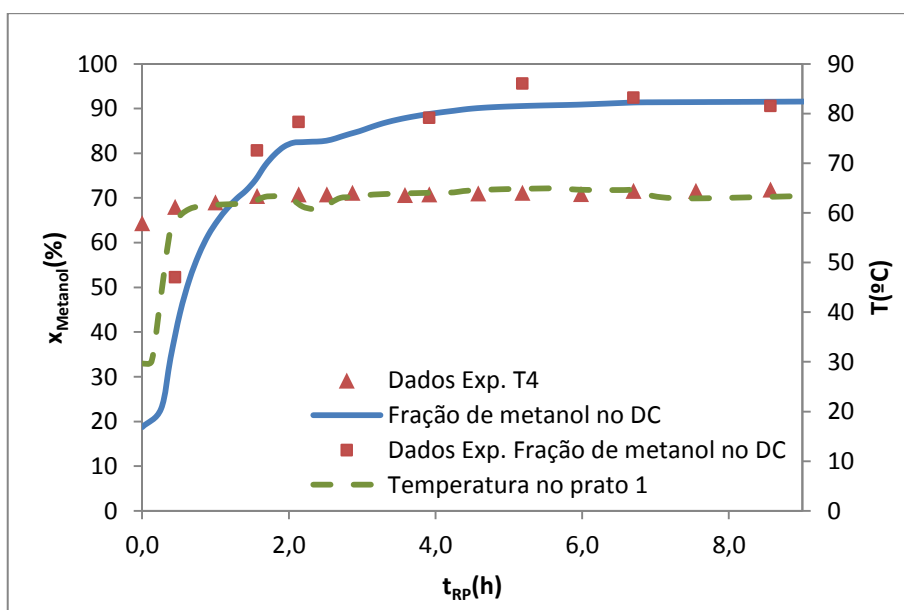


Figura 33 - Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da temperatura e da fração de metanol no topo da coluna ao longo do tempo a refluxo total (condição inicial) para o 1º ensaio. A razão de refluxo utilizada nas simulações foi o R_{Exp} , manipulado experimentalmente (**Tabela 4**).

Para avaliar o erro entre os pontos experimentais e os dados teóricos é apresentada a Tabela 12. Daqui pode ser dito que as previsões teóricas seguem um comportamento idêntico ao experimental com erros abaixo dos 2% para a temperatura no primeiro prato, onde foi desprezado o erro do primeiro ponto pelas razões descritas anteriormente, e inferior a 6% para a composição de metanol no DC.

Tabela 12- Erro médio absoluto (AARD) entre os pontos experimentais e valores teóricos para o 1º Ensaio.

Perfil teórico	$x_{Metanol,DC}(\%)$	$T_4 (\%)$
Variável manipulada		
R_{Exp}	5,86	1,82

Os bons resultados desta simulação ganham mais força com o cálculo do líquido de retenção. Tendo em conta as dimensões da coluna, os resultados experimentais mostram a existência de *holdups* baixos (Tabela 4 – Pag 36), o que se veio a verificar por simulação, em que os *holdups* foram de 54 L.

Por último, foi realizada uma análise à variação do número de andares de equilíbrio para validar o valor de $N = 8$. Para tal, realizaram-se duas simulações para valores de N superiores e inferiores que o referido.

Pela Figura 34 é possível verificar que há uma ligeira diferença na composição do destilado, embora os perfis sejam semelhantes. Já na Figura 35 os resultados são bastante aproximados para qualquer valor de N . Isto permite concluir que o valor utilizado inicialmente proposto é apropriado apesar da pequena variação de composições na Figura 34.

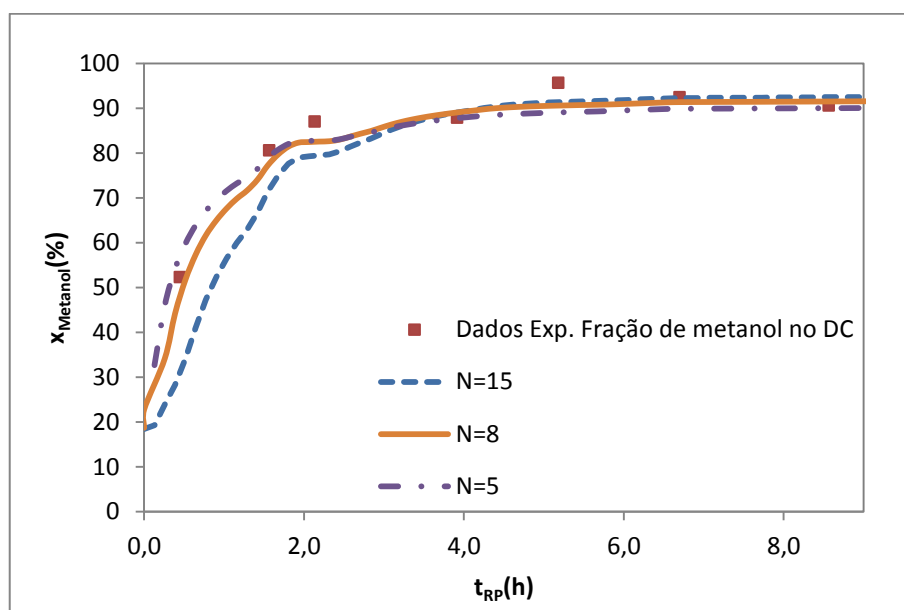


Figura 34- Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da fração de metanol no topo da coluna ao longo do tempo perante a variação do número de andares de equilíbrio a refluxo total (condição inicial) para o 1º ensaio. A razão de refluxo utilizada nas simulações foi o R_{Exp} , manipulado experimentalmente (Tabela 4).

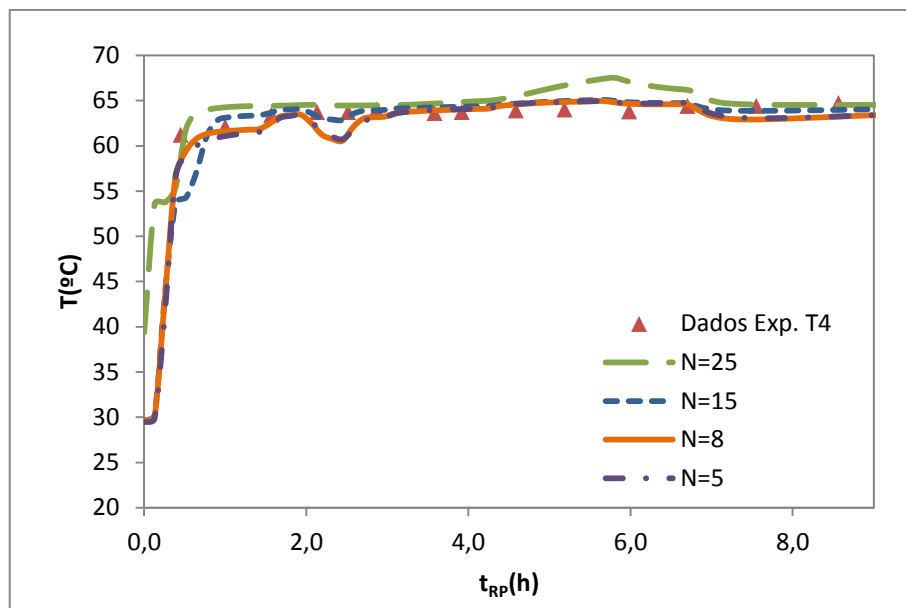


Figura 35 - Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da temperatura no topo da coluna ao longo do tempo perante a variação do número de andares de equilíbrio a refluxo total (condição inicial) para o 1º ensaio. A razão de refluxo utilizada nas simulações foi o R_{Exp} , manipulado experimentalmente (**Tabela 4**).

V.5.2 -2º Ensaio

No 2º ensaio, em que o fracionamento foi realizado a refluxo constante, as simulações também se encontram próximas dos valores experimentais. A análise das Figuras 36 e 37 permite confirmar esta observação, no entanto é visível um pequeno afastamento da temperatura durante as primeiras duas horas. Além disso, também aqui o estado estacionário das simulações é atingido a temperaturas muito inferiores aos 58°C observados experimentalmente, tal como aconteceu no primeiro ensaio. Já a composição de destilado variou com o tempo contrariamente ao sucedido no 1º ensaio, permitindo atingir composições superiores.

Na Figura 38 verifica-se igualmente uma boa aproximação, em que com o decorrer do processo o resíduo presente no ebulidor começa naturalmente a ficar cada vez mais empobrecido em metanol, pelo que o vapor começa a possuir maiores quantidades de componentes mais pesados.

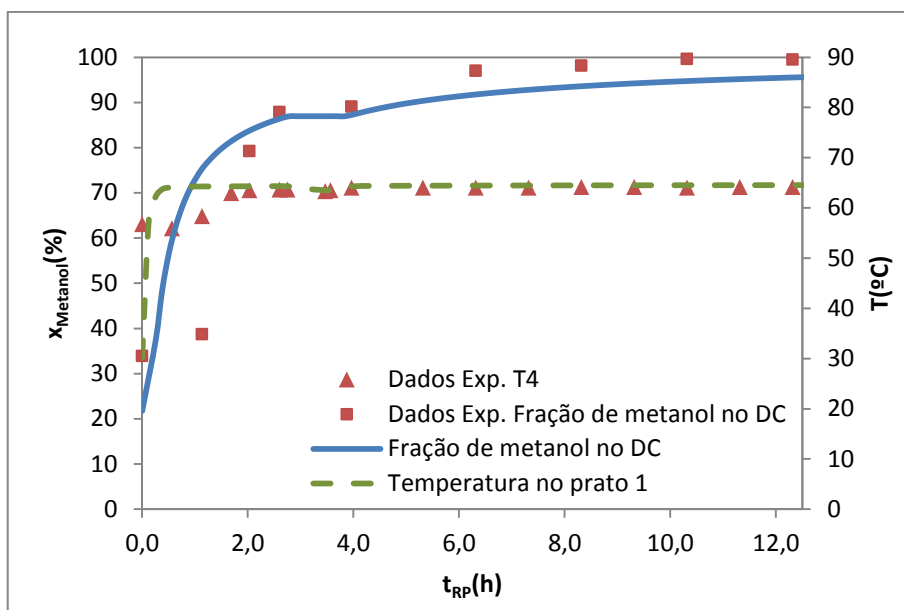


Figura 36 - Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da temperatura e da fração de metanol no topo da coluna ao longo do tempo a refluxo total (condição inicial) para o 2º ensaio. A razão de refluxo utilizada nas simulações foi o $R_{\text{Téorico}}$, manipulado experimentalmente (Tabela 5).

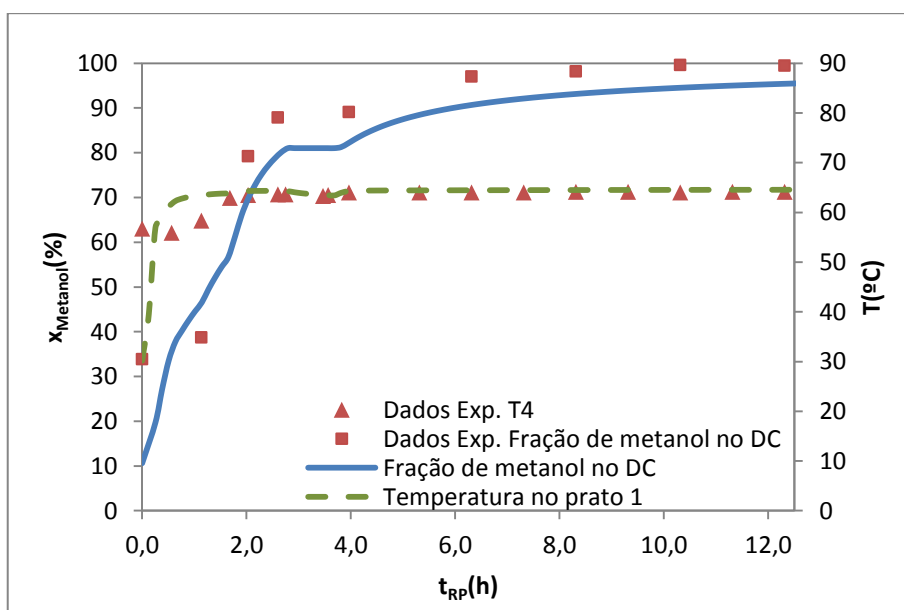


Figura 37 - Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da temperatura e da fração de metanol no topo da coluna ao longo do tempo a refluxo total (condição inicial) para o 2º ensaio. A razão de refluxo utilizada nas simulações foi o R_{Exp} , manipulado experimentalmente (Tabela 5).

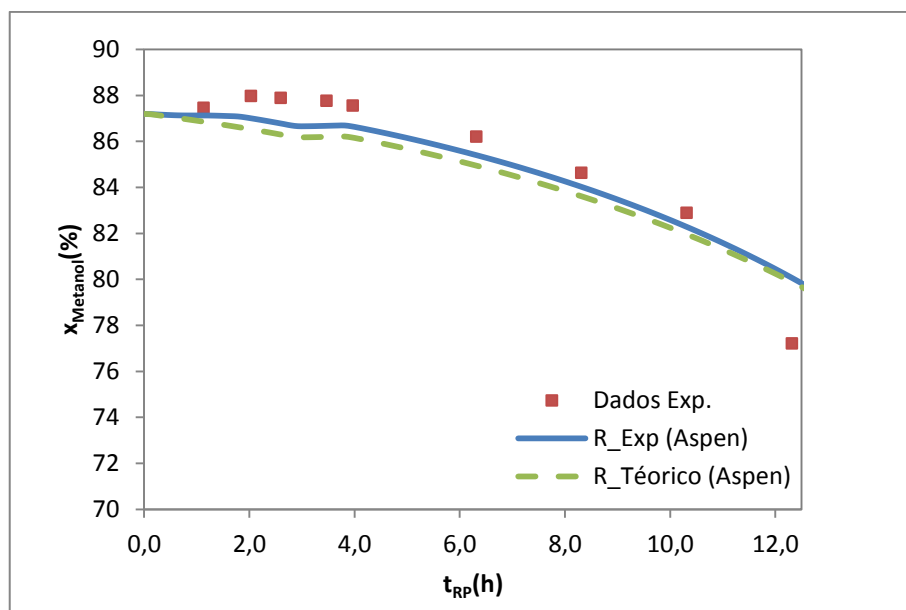


Figura 38 - Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da fração de metanol no reebulidor ao longo do tempo a refluxo total (condição inicial) para o 2º ensaio. A razão de refluxo utilizada nas simulações foi o $R_{T\acute{e}orico}$ e R_{Exp} , manipulado experimentalmente (Tabela 5).

Para este segundo ensaio é igualmente apresentada uma tabela de erros (Tabela 13) entre os valores teóricos e experimentais. Mais uma vez as previsões teóricas seguem um comportamento idêntico ao experimental, no entanto na composição de metanol no DC os erros são bastante mais elevados devido à diferença entre os primeiros dois pontos experimentais recolhidos e os pontos teóricos correspondentes. Caso estes fossem desprezados os erros seriam de 7,45% e 4,03% para R_{Exp} e $R_{T\acute{e}orico}$, respetivamente.

Tabela 13 - Erro médio absoluto (AARD) entre os pontos experimentais e valores teóricos para o 2º Ensaio.

Perfil teórico			
Variável manipulada	$x_{Metanol,DC}(\%)$	$x_{Metanol,Rb}(\%)$	$T_4 (\%)$
$R_{T\acute{e}orico}$	31,97	1,85	4,08
R_{Exp}	14,74	1,43	2,01

Uma vez mais se confirma a elevada fiabilidade do simulador com o cálculo do líquido de retenção. Os resultados experimentais já mostraram a existência de *holdups* superiores ao ensaio 1 (Tabela 5), o que se veio a verificar teoricamente. Pela simulação, o líquido de retenção é de 81 L.

V.6 -3º Ensaio: Previsão com o “Ecosolve 07C”

Após configurado o bloco *BatchSep*[®] nos dois ensaios prévios foi efectuado o processo inverso, com o objetivo de prever resultados a obter experimentalmente a partir de uma simulação com o bloco criado. Ou seja, inserindo certos parâmetros no bloco (Tabela 14) foi efetuada uma previsão para a temperatura no primeiro prato, composição no DC e composição no ebulidor ao longo do tempo. Seguiu-se a destilação do solvente na coluna de enchimento da empresa com o refluxo escolhido na previsão, de modo a comparar ambos os resultados.

Neste último ensaio foi usado um solvente com características muito diferentes dos utilizados nos ensaios anteriores, o “Ecolve 07C”. Este solvente possuía duas fases, uma aquosa e uma orgânica com uma composição de 50% de tolueno e 50% de heptano. O principal objetivo desta destilação consistia em recuperar o tolueno com uma pureza superior a 95% para que a sua comercialização fosse rentável. Como era um dado adquirido de que a sua separação era difícil, optou-se por realizar o fracionamento com uma razão de refluxo elevada e um caudal de vapor baixo idêntico aos ensaios anteriores. Quer isto dizer que na previsão teórica se utilizou uma razão de refluxo igual a 9, o que corresponde a uma percentagem de refluxo da válvula de três vias igual a 90%.

Em cada uma das Figuras 39 e 40 é apresentado um gráfico que compara a previsão teórica da composição de tolueno no ebulidor e temperatura no primeiro prato com os dados experimentais recolhidos nos mesmos pontos.

Tabela 14 - Tabela de *inputs* para o bloco *BatchSep*[®] para o 3ºEnsaio

<i>Inputs</i>	Valores	Fonte
N	19	Aspen Plus [®]
R	9	90% Rfx
\dot{q}_v	130 kg/hr	Opção
$HETP$	0,789 m	Aspen Plus [®]

Na Tabela 15 são apresentados os dados recolhidos experimentalmente das principais variáveis da coluna de fracionamento e na Tabela 16 os resultados do tratamento dos mesmos.

Tabela 15- Dados experimentais do 3º ensaio realizado com um Ecosolve 07C

#	t (h: min)	R_{flx} (%)	\dot{q}_v (kg/h)	p_R (mbarg)	T_1 (°C)	T_4 (°C)	L_R (kg/h)	D (kg/h)
1	07:00	90	130	985	98,5	89,2	240	62
2	09:00	90	130	995	100,0	78,1	350	26
3	11:00	90	130	995	100,0	75,2	347	30
4	13:00	90	130	992	100,5	72,8	270	6
5	15:00	90	130	995	101,6	89,2	388	27
6	17:00	90	130	1002	103,3	87,6	637	56
7	19:00	90	130	998	104	89,4	552	195

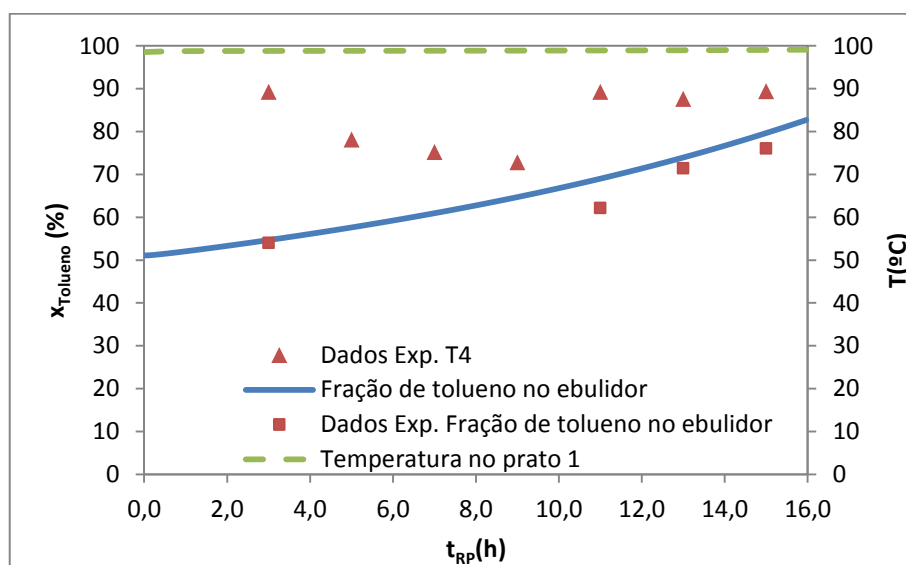


Figura 39 – Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da temperatura e da fração de tolueno no ebulidor ao longo do tempo a refluxo total (condição inicial) para o 3º ensaio. A razão de refluxo utilizada nas simulações foi o $R_{Teórico}$, manipulado experimentalmente (Tabela 16).

Tabela 16 – Tratamento dos dados experimentais do 3º Ensaio (Tabela 15)

#	t (h)	t_{RP} (h)	R_{Exp}	$R_{Teórico}$
1	7,00	3,00	4	9
2	9,00	5,00	13	9
3	11,00	7,00	12	9
4	13,00	9,00	45	9
5	15,00	11,00	15	9
6	17,00	13,00	11	9
7	19,00	15,00	3	9

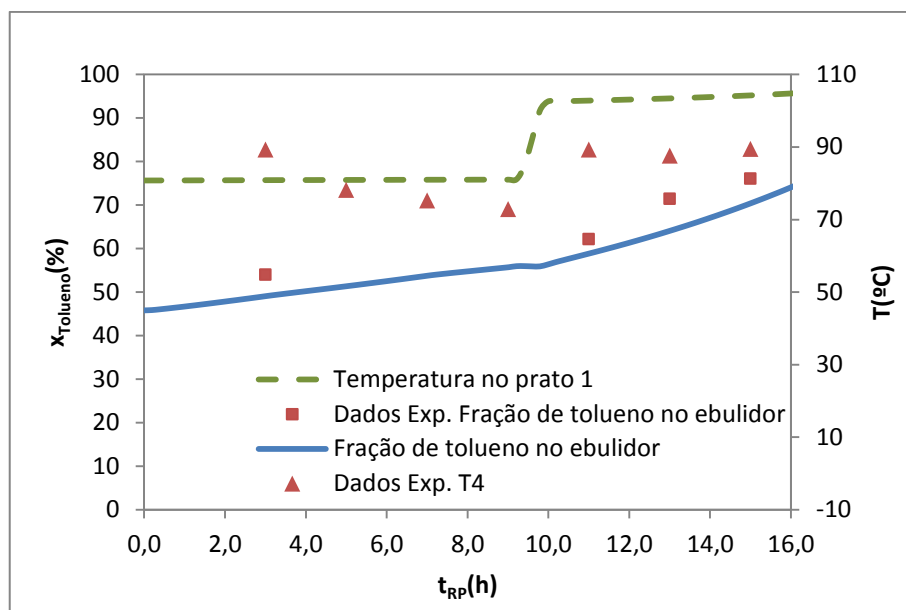


Figura 40 – Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da temperatura e da fração de tolueno no ebulidor ao longo do tempo a refluxo total (condição inicial) para o 3º ensaio. A razão de refluxo utilizada nas simulações foi o R_{Exp} , manipulado experimentalmente (Tabela 16).

Como primeira análise aos perfis de composição no reebulidor obtidos das Figuras 39 e 40, pode ser dito que o tolueno é o componente mais pesado entre a água e o heptano uma vez que a sua composição aumenta com o decorrer do tempo. Em segunda instância observa-se que experimentalmente os resultados obtidos encontram-se dentro do que era esperado face aos perfis teóricos calculados pelo *software* com um erro médio aceitável (consultar Tabela 17). É de mencionar que as composições são alusivas apenas à fração orgânica. A separação da fase orgânica da fase aquosa é facilmente realizada por decantação.

A temperatura no primeiro prato apresenta um perfil experimental um pouco afastado do perfil teórico. A explicação para tal diferença reside no facto de a coluna não ter sido colocada em refluxo total no início da destilação por parte dos operadores. E o facto de nesta altura a empresa se encontrar com um plano de produção mais apertado levou a que, infelizmente, não tenha sido possível repetir a experiência atempadamente. Ainda assim, recorrendo a estes resultados, pode ser considerado que o simulador forneceu resultados próximos o suficiente dos experimentais, o que valida as suas previsões.

Pela Figura 41 a composição de destilado (fase orgânica) possui uma baixa fração de tolueno como se previa apesar do desvio médio aos dados experimentais se encontrar na ordem de 60%. Este elevado valor é reflexo dos baixos valores envolvidos no seu cálculo.

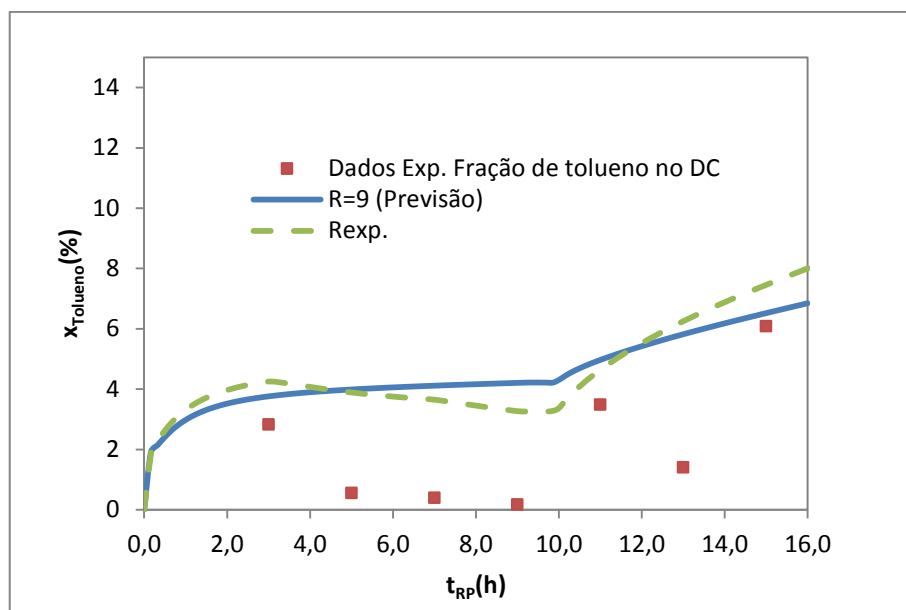


Figura 41 - Evolução dos valores calculados no Aspen Plus® (curvas) e experimentais (pontos) da fração de tolueno no topo da coluna ao longo do tempo a refluxo total (condição inicial) para o 3º ensaio. A razão de refluxo utilizada nas simulações foi o $R_{Teórico}$ e R_{Exp} , manipulado experimentalmente (Tabela 16).

Tabela 17- Erro médio absoluto (AARD) entre os pontos experimentais e valores teóricos para o 3º Ensaio.

Perfil teórico Variável manipulada	$x_{Tolueno,DC}(\%)$	$x_{Tolueno,Rb}(\%)$	$T_4 (^{\circ}C)$
$R = 9$ (Previsão)	58,68	5,28	9,34
$R_{Exp.}$	60,52	6,75	13,67

Em suma, a previsão do simulador retrata o funcionamento da coluna de fracionamento estudada e simultaneamente se observa que os resultados experimentais são ainda melhores que os previstos pelo simulador baseado no *BatchSep*®, pelo que se pode concluir que o bloco configurado é conservativo.

De recordar que a coluna estudada trabalha em semi-descontínuo e, como tal, depois de alcançada uma composição no ebulidor próxima de 75% em tolueno o ebulidor foi recarregado com o mesmo solvente, prosseguindo-se com a destilação. Antes do recarregamento seria necessário arrefecer a coluna por razões segurança, processo que demoraria cerca de 2 horas. Nesta altura o acompanhamento da destilação já durava perto de 16 horas e seria ainda necessário aguardar as referidas duas horas entre o arrefecimento e posterior aquecimento antes de reiniciar o processo. Tendo em conta esta demora, o autor desta dissertação decidiu aceitar como concluída e suficiente a destilação passadas 16 horas por falta de disponibilidade para continuar a recolha de dados por períodos extraordinários.

Capítulo VI - Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

Esta dissertação focou o funcionamento da unidade de destilação em coluna de enchimento da EGEO Solventes, S.A., visando o seu diagnóstico, correções e simulação.

No que respeita ao diagnóstico efetuado, permitiu identificar e corrigir os seguintes aspetos:

1) Problemas de instrumentação: Nos caudalímetros de refluxo e destilado, apareciam registados caudais negativos ou próximos de zero, quando era visível o destilado a ser recolhido dos depósitos de condensado. Estes equipamentos, além de lerem o caudal mássico da corrente, também indicam a sua densidade, o que permite aos operadores reconhecer de imediato a conformidade/não conformidade do destilado. Este mau funcionamento levava a que fosse completamente perdida toda a informação de uma secção importante do fracionamento, que coincide com um dos momentos mais críticos da operação. Neste sentido, a empresa responsável pelos caudalímetros, procedeu à sua calibração.

2) Substituiu-se o conversor da válvula de refluxo. O caudal de refluxo reenviado à coluna é controlado por uma válvula de três vias, em que o operador define a percentagem de abertura do lado do refluxo. Na altura do diagnóstico, verificou-se que a percentagem de refluxo pre-estabelecida não concordava com o refluxo efetivamente implementado. Por exemplo, para uma abertura igual ou superior a 75%, a linha de destilado já se encontrava completamente fechada. Concluiu-se que o problema estava no conversor responsável pela abertura da válvula, pois não possuía a intensidade de corrente elétrica necessária para incrementar o refluxo ou até mesmo para abrir totalmente a válvula. Desta forma, foi substituído, passando a unidade a trabalhar corretamente.

3) Antes deste trabalho foram instaladas duas sondas de nível e um caudalímetro de vapor no processo. O sensor de nível no reebulidor justificou-se pela necessidade de se conhecer com rigor o volume inicial de solvente carregado, pois vai influenciar os perfis de temperatura e composição na coluna, bem como os caudais de vapor e de líquido que circulam em contracorrente. Atualmente, esta sonda também indica a quantidade de líquido existente no reebulidor, o que se conseguiu através da medição e incorporação de uma curva de calibração neste trabalho; assim, permitiu-se aos operadores supervisionar o processo à distância e não presencialmente pelos visores laterais. Uma segunda sonda de nível foi instalada no tanque pulmão para que, em conjunto com a anterior, se possa calcular a retenção de líquido na coluna. No entanto, ela devolve apenas valores nulos porque o tanque pulmão é demasiado grande para o caudal de destilado, não se acumulando líquido suficiente para alcançar. Neste sentido, recomenda-se a substituição do tanque pulmão de 800 L por um tanque de menores dimensões e a instalação de uma válvula de controlo e um controlador de nível neste tanque pulmão. Por último o caudalímetro na linha de vapor de aquecimento do reebulidor permite controlar automaticamente a potência de aquecimento.

4) O caudal de vapor é atualmente manipulado com uma válvula manual. A montante desta está instalada uma válvula proporcional semiautomática, que não se encontra operacional por causa de inconsistências observadas no que se refere ao caudal debitado e percentagem de abertura. O correto funcionamento desta válvula possibilitaria uma operação automatizada, ajustando o caudal de utilidade quente ao *setpoint* de temperatura do reebulidor estipulado pelo operador. A válvula manual situada a jusante passaria apenas a funcionar em situações excecionais, ou seja, para fins de segurança.

Após as intervenções atrás mencionadas, programaram-se e acompanharam-se dois fracionamentos (1º e 2º ensaio) com registo completo de dados experimentais para avaliar a fiabilidade das simulações efetuadas em Aspen Plus® e averiguar o funcionamento da coluna. Estes ensaios foram iniciados em condições de refluxo total, para as variáveis atingirem um estado estacionário, e se poder julgar a capacidade do simulador para as reproduzir.

Da simulação dos dois ensaios pôde-se concluir que para uma variação da razão de refluxo ao longo do tempo e em função da temperatura no topo da coluna (T_4) a composição do componente chave leve (metanol) manteve-se praticamente constante nos 90% (1º ensaio). Já para uma razão de refluxo constante obteve-se um crescimento contínuo na composição de destilado ao longo do tempo, chegando a atingir-se 99% em metanol (2º Ensaio). Daqui pode ser dito que a metodologia a manter pela empresa deverá ser aquela que foi aplicada ao 2º ensaio. Esta melhoria é reflexo de um fracionamento em que numa primeira fase são essencialmente removidos os componentes leves (i.e., mais voláteis do que o metanol), ocorrendo depois a remoção preferencial do componente chave. Em ambos os ensaios as simulações em Aspen Plus® forneceram resultados cujo desvio médio aos dados experimentais foi inferior a 10%.

De relembra que o objetivo de realizar as simulações com $R_{teórica}$ e R_{exp} era de avaliar as melhorias na válvula de refluxo. Um vez que os erros obtido das simulações nos três ensaios para ambos os casos se encontram próximos, conclui-se que o funcionamento da válvula está de acordo com o esperado.

Foi ainda realizado um estudo de sensibilidade para averiguar o impacto do número de andares de equilíbrio sobre o resultado das simulações. Concluiu-se que as diferenças entre os perfis de composição e temperatura simulados e experimentais não eram significativos. Por último fez-se um terceiro fracionamento e correspondente simulação, agora para um solvente com características completamente diferentes das testadas nos dois ensaios anteriores. Neste ensaio, e ao contrário dos outros dois, a coluna não foi colocada em condições de refluxo total até que se alcançar o estado estacionário. Daqui resultaram flutuações nas variáveis controladas dificultando a sua interpretação. Ainda assim, os resultados simulados foram bastante aceitáveis face aos experimentais.

Quando o objetivo da empresa ao utilizar a coluna for apenas a remoção de impurezas do solvente *sujo* ou remover-lhe pequenas quantidades de água, o arranque a refluxo total deixa de fazer sentido, permitindo poupar no consumo de utilidade quente e reduzindo significativamente o tempo de operação.

Como a instrumentação que permite a supervisão do processo integral já se encontra informatizada, este estudo poderia ter sido mais eficiente se a empresa possuísse um sistema automático de aquisição de dados, que facilitaria a recolha de pontos experimentais a partir de registos históricos, além de os facultar com maior precisão.

Finalmente é possível concluir que os objetivos do trabalho foram atingidos com sucesso, uma vez que foram introduzidas correções e melhorias significativas no processo – maioritariamente a nível da instrumentação e operação – e mostrou-se ser possível simular as destilações com erros dentro de valores experimentalmente aceitáveis. Sempre que não foi possível ou oportuno implementar as ações corretivas sugeridas, estas foram claramente enunciadas e transmitidas. No computo geral, a dissertação em ambiente empresarial aqui apresentada permitiu ao autor adquirir valências importantes para a sua formação, e fez a ponte entre o meio académico e o mundo profissional.

Referências bibliográficas

1. Fernandes A. Diagnóstico e optimização das operações de destilação da EGEO solventes. Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra; 2011.
2. Território Ministério do Ambiente e do Ordenamento. Decreto-Lei nº 73/2011 de 17 de Junho. Diário da República. 2011.
3. Vieira H. Controlo do teor de cor em solventes regenerados. Tese de Mestrado Integrado em Engenharia Química, Universidade de Aveiro; 2012.
4. Stevenson WJ. Operations Management. 9ª ed. New York: McGraw-Hill, Inc; 2007.
5. Pinho MN de, Prazeres DM. Fundamentos de Transferência de Massa. Lisboa: IST Press; 2008.
6. Azevedo EG de, Alves AM. Engenharia de Processos de Separação. 2ª ed. Lisboa: IST Press; 2013.
7. Distillation [Internet]. 18/03/2013, The Essential Chemical Industry online, University of York, England, [Consultado em Abril de 2015]; Disponível em URL: <http://www.essentialchemicalindustry.org/processes/distillation.html>
8. Kister HZ. Distillation Design. California, USA: McGraw-Hill, Inc; 1992.
9. Yin FH, Sun CG, Afacan A, Nandakumar K, Chuang KT. CFD Modeling of Mass-Transfer Processes in Randomly Packed Distillation Columns. Ind Eng Chem Res. 2000;39:1369–80.
10. . Aspen Plus: Getting Started Building and Running a Process Model, Version Number: 8.4, Aspen Technology Inc. , MA, USA, 2013.
11. Skogestad S. The Dos and Don'ts of Distillation Column Control. Chem Eng. Res. Des. 2007 Jan;85(1):13–23.
12. Flame ionisation detector. Gas chromatography with HiQ® specialty gases. Linde Gases Division, Germany. [Internet]. Disponível em URL: http://hiq.linde-gas.com/internet.lg.hiq.global/en/images/Application_note_Flame_Ionisation_Detector899_92468.pdf
13. GSRI Instruments Product catalog 2015 [Internet]. SRI Instruments Europe GmbH, Germany [Consultado em 2015 de Julho]. Disponível em URL: <http://www.sri-instruments-europe.com/en/pdf/SRI-Cat.pdf>
14. Elliott JR, Lira CT. Introductory Chemical Engineering Thermodynamics. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall; 1999.
15. Peters MS, Timmerhaus KD. Plant Design and Economics for Chemical Engineers. 4ª ed. New York: McGraw-Hill, Inc; 1991.

16. Patterson L. Distillation Processing of Fleurs [Internet]. 20/06. 2011 [Consultado em Abril de 2015]. Disponível em URL: <https://libbypatterson.wordpress.com/2011/06/20/lpo-partnership-opportunity-flower-distillation-project/>
17. Bubble Cap Tray. Shanghai Xiesheng Chemtech Co., Ltd, [Internet]. [Consultado em Abril de 2015]. Disponível em URL: <http://xiesheng.en.made-in-china.com/product/VMGEArUdOCRg/China-Bubble-Cap-Tray.html>

Anexos

Anexo A- Anéis de pall metálicos

Anexo B – Cromatograma (Exemplar)

Anexo C – Solidworks

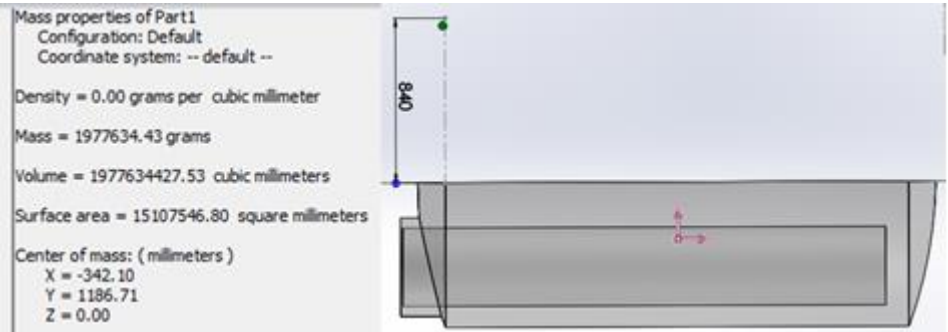


Figura 42 - $h_{LR}=110$ mm e $x=840$ mm (Consultar Tabela 9)

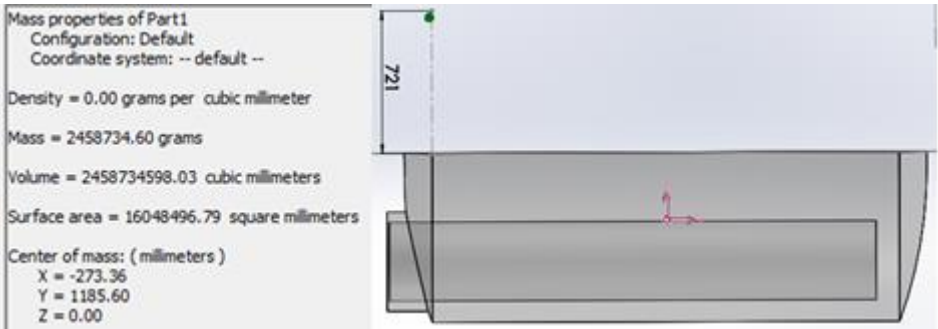


Figura 43 - $h_{LR}=229$ mm e $x=721$ mm (Consultar Tabela 9)

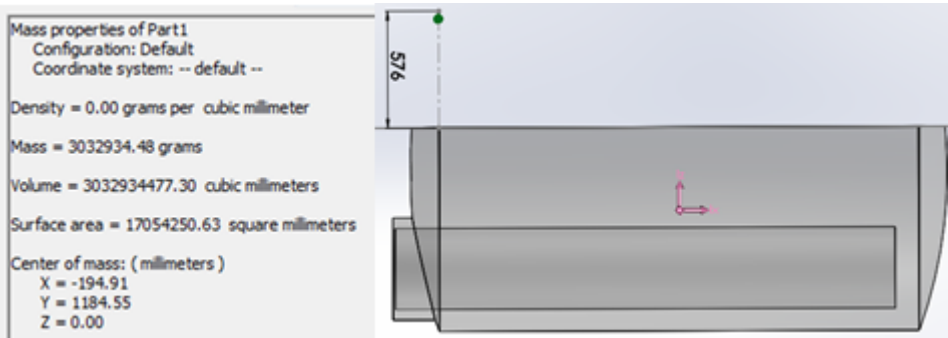


Figura 44- $h_{LR}=374$ mm e $x=576$ mm (Consultar Tabela 9)

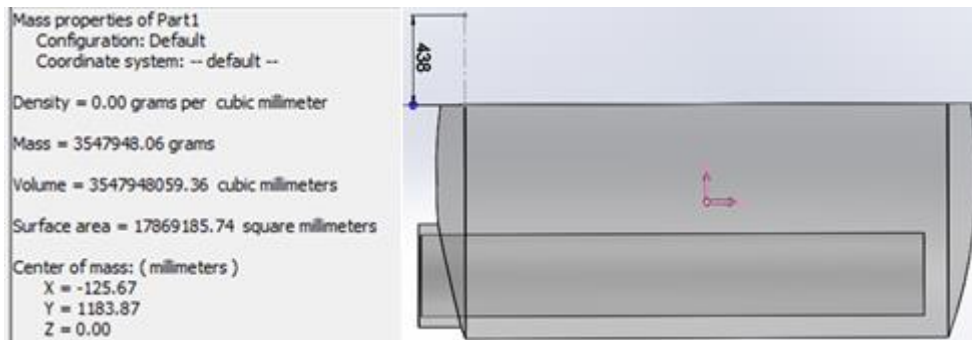


Figura 45 - $h_{LR}=512$ mm e $x=438$ mm (Consultar Tabela 9)

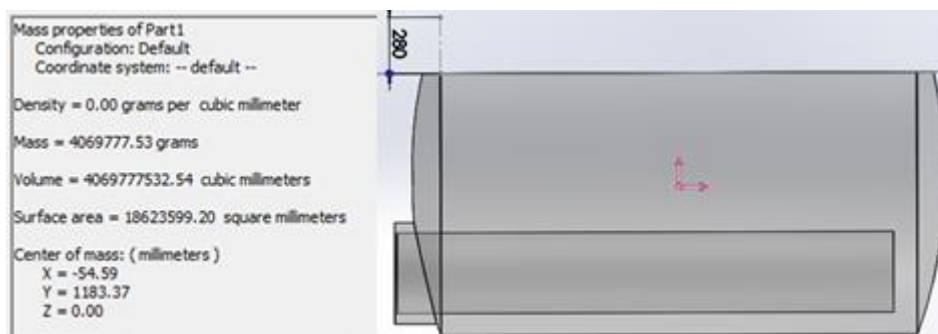


Figura 46- $h_{LR}=670$ mm e $x=280$ mm (Consultar Tabela 9)

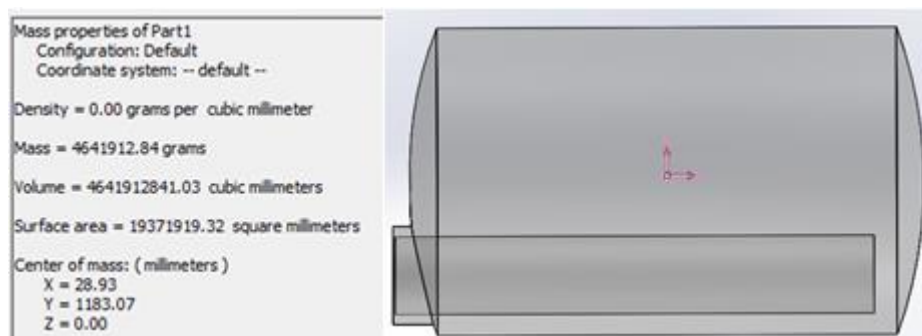


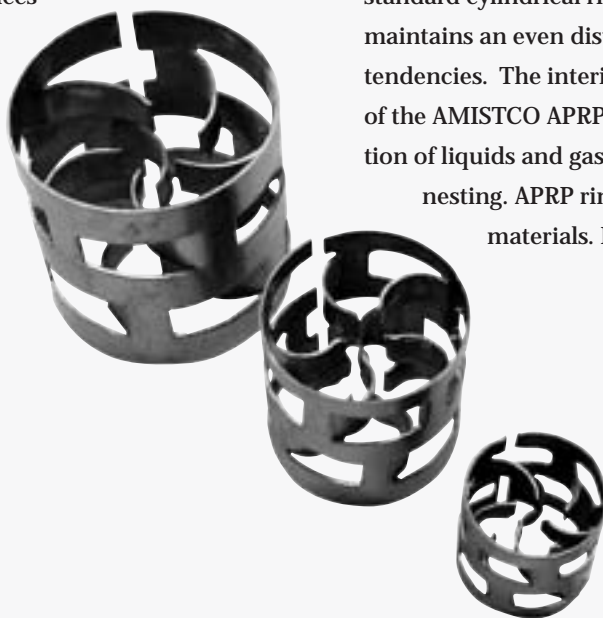
Figura 47 - Reebulidor cheio: $h_{LR}=950$ mm e $x=0$ mm (Consultar Tabela 9)



AMISTCO Pall Ring Packing

AMISTCO Pall Ring Packing (APRP) is a proven design that provides higher capacity and lower pressure drop than trays and other random packings. By minimizing the number of contours and crevices that can cause liquid hold-up and potential entrainment, the AMISTCO APRP ring geometry enables

high gas and liquid transfer rates. The opened cylinder walls and inward bent protrusions of the AMISTCO Pall Ring allow greater capacity and lower pressure drop than standard cylindrical rings. This open ring design also maintains an even distribution and resists wall-channeling tendencies. The interior and exterior contacting surfaces of the AMISTCO APRP ring provide for an effective distribution of liquids and gasses and resist plugging, fouling and nesting. APRP rings are available in a wide range of materials. For availability contact the factory.



Applications

- Absorption
- Aeration
- Degassing
- Desorption
- Distillation
- Stripping
- Heat Recovery
- Extraction

Packing data

Size in	Weight LB/CF	Surface Area ft ² /ft ³	Free Space %	Number (Pcs./ft ³)
5/8"	30.78	100	93	5882
1"	24.23	61	94	1374
1 1/2"	20.16	39	95	374
2"	19.15	30	96	164

AMISTCO Separation Products, Inc. manufactures a full line of tower internals, mist eliminators and other components critical to effective mass transfer and separations.

For more details regarding these products, visit our website or consult with an AMISTCO Separations representative.

Mist Eliminators | Liquid/Liquid Coalescers | Trays, Packing & Internals

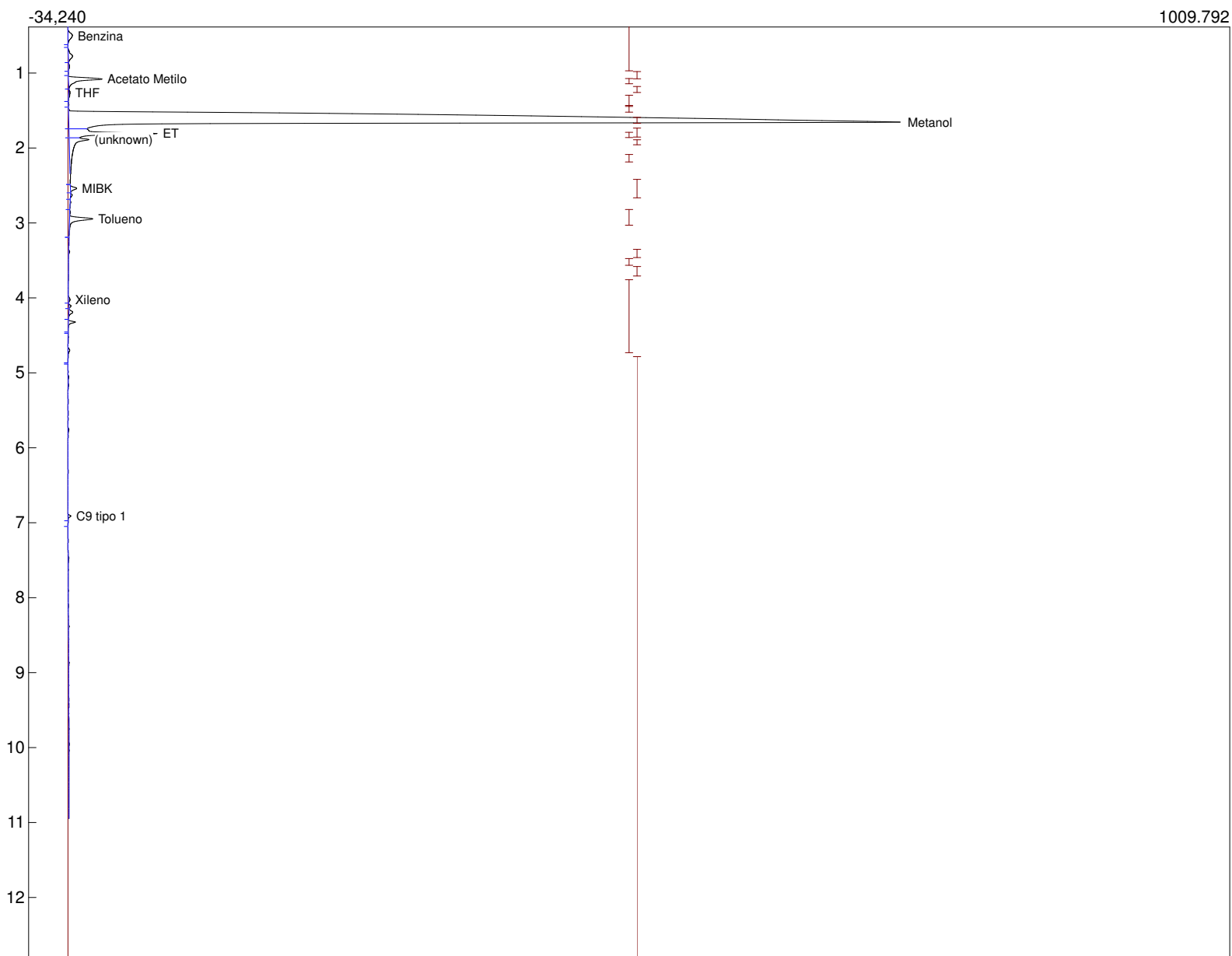
23147 Hwy. 6 Alvin, Texas 77511 • Ph: (281) 331-5956 • Fax: (281) 585-1780 • www.amistco.com • amistco@amistco.com

24 Hour Emergency Service Available



Emergency Phone: 1-800-839-6374

Lab name: Laboratório
 Analysis date: 12/17/2014 11:29:24
 Column: 007-CW 30m x 0.32 x .5
 Carrier: Azoto 15 PSI
 Data file: 08-04-2010-5931.ASC ()
 Operator: Qualidade



Component	Retention	Area %	Norm area %	Height	Area	Width	Width 50%
Benzina	0,500	0,8575	10,8532	3,894	42,3260	12,8	5,4
Acetato Metilo	1,076	1,6552	48,4602	29,259	81,7014	10,8	2,4
THF	1,260	0,1119	N/D	1,080	5,5224	10,0	5,0
Metanol	1,653	88,6737	N/D	724,608	4376,8644	17,2	6,4
ET	1,806	4,2461	N/D	77,031	209,5820	7,2	2,0
(unknown)	1,886	2,1563	N/D	17,296	106,4338	37,2	24,4
MIBK	2,536	0,3514	N/D	5,571	17,3447	6,6	2,6
Tolueno	2,943	1,1837	23,2278	20,311	58,4271	17,8	2,6
Xileno	4,023	0,6739	17,4588	1,258	33,2608	6,4	3,2
C9 tipo 1	6,910	0,0903	N/D	2,541	4,4566	6,8	1,6
		100,0000	100,0000		4935,9192		